

Universität Bielefeld

Fakultät für Physik

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science

Rheologisches Verhalten von schmierstoffbasierten Nanodispersionen

Autor: Julian Führer jfuehrer@physik.uni-bielefeld.de
Matrikel-Nr. 2444849

Studiengang: Physik - Schwerpunkt Nanowissenschaften

Version vom: 11. November 2016

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Dario Anselmetti

2. Gutachter: Herr M.Sc. Alexander Beel

„I do not know what I may appear to the world, but to myself I seem to have been only like a boy playing on the sea-shore, and diverting myself in now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me.“

Isaac Newton

Sperrvermerk

Die vorliegende Arbeit beinhaltet interne und vertrauliche Informationen der Firma Evonik Resource Efficiency GmbH . Die Weitergabe des Inhalts der Arbeit im Gesamten oder in Teilen sowie das Anfertigen von Kopien oder Abschriften - auch in digitaler Form - sind grundsätzlich untersagt. Ausnahmen bedürfen der schriftlichen Genehmigung der Firma Evonik Resource Efficiency GmbH .

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
I Einleitung	1
II Aktueller Forschungsstand	3
III Theoretische Grundlagen	5
III.1 Rheologie	5
III.2 Deformation und Verformung	5
III.3 Viskosität	6
III.3.1 Newtonsches bzw. idealviskoses Fließverhalten	8
III.3.2 Nicht-newtonsches Fließverhalten	9
III.3.2.1 Scherverdünnendes Fließverhalten	9
III.3.2.2 Scherverdickendes Fließverhalten	11
III.3.2.3 Thixotropes und Rheopexes Fließverhalten	12
III.3.3 Elastisches Verhalten	12
III.3.4 Viskoelastisches Verhalten	13
III.4 Tribologie	15
III.4.1 Schmierung	15
IV Messgeräte und ihre Methodik	18
IV.1 Auslaufbecher und Kapillar-Viskosimeter	18
IV.2 Kugelfallviskosimeter	18
IV.3 Rheometer	19
IV.3.1 Messsysteme	20
IV.3.1.1 Platte/Platte	20
IV.3.1.2 Kegel/Platte	21
IV.3.2 Messeinrichtung	22
IV.3.3 Regelkreis	22
IV.3.4 Temperiersysteme	24
IV.3.5 Lagerung	24
IV.3.6 Messmethoden des Rheometers	24
IV.3.6.1 Rotationsmessungen	25
IV.3.6.1.1 Anpassungsfunktionen	26
IV.3.6.2 Oszillationsmessungen	27
IV.3.6.2.1 Amplitudentest (Amplituden-Sweep)	30
IV.3.6.2.2 Frequenztest (Frequenz-Sweep)	30
IV.3.7 Mögliche Fehlerquellen	31
V Verwendete Materialien und Methoden	34
V.1 Proben und Präparation	34
V.2 Kugelfallviskosimeter	35
V.3 Rheometer	36
V.4 Auswertungssoftware	36

VI Ergebnisse und Diskussion	37
VI.1 Messungen mit dem Kugelfallviskosimeter	37
VI.1.1 Messungen mit dem Rheometer	38
VI.1.1.1 CSR-Tests mit konstanter Temperatur und variabler Scherrate	38
VI.1.1.2 CSR-Test mit konstanter Scherrate und variabler Tem- peratur	51
VI.1.1.3 Oszillationsmessung: Amplituden-Sweep	57
VI.1.1.4 Oszillationsmessung: Frequenz-Sweep	58
VII Fazit und Ausblick	62
Abbildungsverzeichnis	64
Tabellenverzeichnis	66
Literaturverzeichnis	67
Anhang	70
Danksagung	70
Eidesstattliche Erklärung	72

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
CMT	combined motor transducer
CP-MS	cone-plate measuring system
CSR	controlled shear rate
CSS	controlled shear stress
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
EHD	Elastohydrodynamik
EU	Europäische Union
Glg.	Gleichung
Kap.	Kapitel
KHP	Kolbenhubpipette
LVE-Bereich	linear-viskoelastischer Bereich
MS	Messsystem
PP-MS	parallel-plate measuring system
SMT	separated motor transducer
Tab.	Tabelle
VE	Viskoelastisch
VI	Viskositätsindex

I Einleitung

Ende des Jahres 2008 einigten sich der Rat und das Parlament der Europäischen Union auf eine Verordnung zur drastischen Reduktion der CO_2 -Emission bei neuen PKWs. Damit verpflichteten sich alle EU-Staaten zur Verminderung der Treibhausgasemissionen um mindestens 20% gegenüber dem Stand von 1990. Der Verkehr trägt mit ca. 26% erheblich zu der CO_2 -Gesamtemission in der EU bei. Allein der PKW-Verkehr mit ca. 12% lastet bereits stark auf der Statistik [1, 2].

Die Effizienz eines Personenkraftfahrzeugs konnte in den letzten Jahrzehnten bereits deutlich verbessert werden, jedoch sind die Vorgaben noch weit entfernt. Ein wichtiger Punkt der Effizienzverbesserung liegt in der Minimierung der Energieverluste. Diese wird hauptsächlich durch Reibung im Motor oder Getriebe sowie beim Abrollen der Reifen auf der Straße verursacht. Ein weiterer Verlust entsteht durch den Luftwiderstand. Um das Energieminus durch Reibung im Motor und Getriebe möglichst niedrig zu halten, wird vielfach an maßgeschneiderten Schmierstoffen geforscht. Eine der gängigsten Methoden zur Schmierstoffverbesserung liegt in der Additivierung durch Beimischung von synthetisch hergestellter Produkten wie Viskositätsindexverbesserer („VI-Improver“). Eine andere, noch in den Kinderschuhen steckende, Methode ist die Additivierung durch Nanopartikel. Die Europäische Kommission definierte den Begriff Nanopartikel, als Partikel bei denen „mindestens 50% [...] in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1-100 nm haben [müssen]“ [3]. „Den nachgewiesenen guten tribologischen Eigenschaften von Nanopartikel-additivierten Schmierstoffen standen lange die schwierige Synthetisierung [...] gegenüber“ [4]. Durch die inzwischen weit fortgeschrittene Forschung auf dem Gebiet der Herstellung und Gewinnung von Nanopartikeln, sind heute eine Vielzahl von verschiedenen Partikeln auf den Markt erwerblich.

Als besonders vielversprechend kristallisierten sich Titandioxid- (TiO_2 -) Nanopartikel zur Additivierung heraus, die bei „einem Massenanteil von 1% TiO_2 -Nanopartikel [...] den Reibwert] um den Faktor sieben [...] reduziert. Gleichzeitig bieten die TiO_2 -Partikel einen besseren Schutz vor Verschleiß, als das nicht additivierte Grundöl.“ [4]. Dies liefert einen enormen Vorteil gegenüber herkömmlichen Additiven, die bei der Verminderung von Reibung meistens zur Erhöhung des Verschleiß und andersherum führen.

Aus diesem Grunde wurde die Arbeit im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit Evonik Resource Efficiency GmbH angefertigt. Das Segment Resource Efficiency der Firma Evonik Industries AG bietet umweltfreundliche und energieeffiziente Lösungen, insbesondere für den Automobilssektor. Die langjährigen engen Zusammenarbeit mit Schmierstoffherstellern liefert die Grundlage für die maßgeschneiderte Hochleistungsadditive, welche die Fließfähigkeit und Schmierstoffeigenschaften von Motor- und Hydraulikölen optimieren. Dadurch verbessern sie die Kraftstoffeffizienz, d.h.

sie senken Treibstoffverbrauch und CO₂-Emissionen. Außerdem verfügt Evonik Industries über jahrzehntelange Erfahrung in der Herstellung und Handhabung von feinteiligen Stoffen wie Kieselsäuren, Aluminiumoxiden und Titandioxiden. Deshalb bietet Evonik Resource Efficiency GmbH mit ihrem Know-how und ihrer Produktpalette eine hervorragende Grundlage für diese Arbeit (vgl. [5])

Das Reibverhalten wird prinzipiell mit einer Stribeck-Kurve (Abb. 12) beschrieben, dessen Verlauf maßgeblich von der Viskosität abhängt. Eine reib- bzw. verschleißminimierte Schmierung hängt also nicht zuletzt mit der Viskosität des Schmierstoffes zusammen. Bekannt ist aus bisherigen Untersuchungen von S. Abbasi (2015) [6] und A. Kotia (2015) [7], dass die Additivierung durch Nanopartikel zu veränderten Fließverhalten und Viskositäten eines Fluids führt.

Ziel dieser Arbeit, ist es das von Evonik Resource Efficiency GmbH zu Verfügung gestellte mit Titandioxid-Nanopartikel additivierte, Öl auf sein Viskositäts- und Fließverhalten zu untersuchen. In weiterführenden Messungen soll das Fließ- und Deformationsverhalten für TiO_2 -Nanodispersionen auf ihr rheologisches Modell zur Beschreibung jener untersucht werden. Anschließend sollen diese Messungen zur besseren Beurteilung der Reibminderung nach [4] beitragen.

Um das TiO_2 -additivierte Öl auf sein Viskositäts-, Fließ- und Deformationsverhalten zu untersuchen, wird zunächst als Einleitung eine theoretische Grundlage zu den Basiselementen der Rheologie bzw. Tribologie gegeben. Danach werden die verschiedenen Messmethoden und ihre Vor- und Nachteile erläutert. Nachfolgend wird die Probenpräparation beschrieben und für die Vermessung der Viskosität und des Fließ- bzw. Deformationsverhalten mit Hilfe eines Kugelfallviskosimeters und Rheometers verwendet. Abschließend werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.

II Aktueller Forschungsstand

Da das rheologische Verhalten eines Fluids in vielerlei Hinsicht eine (meist große) Rolle spielt, wird unter anderem in der Schmierstoffindustrie, aber auch in der Kosmetik-bzw. Lebensmittelindustrie und Lack-bzw. Farbindustrie geforscht. Im Alltag begegnen uns bereits heute einige mit Nanopartikel versehene Stoffe, ohne dass es der breiten Masse bekannt ist. Ein geläufiges Beispiel ist Sonnencreme. Dort sind TiO_2 -Nanopartikel aufgrund ihres UV-Lichtschutzeffekts beigelegt. Auch in der Schmierstoffindustrie wird am Verhalten und den Eigenschaften der feinen Partikel geforscht. Die guten tribologischen Eigenschaften der TiO_2 -Nanopartikel (vgl. [8] [4]) wurden bereits erörtert. Doch auch die damit einhergehenden Untersuchungen der Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit sind nicht zuletzt für Schmieröle besonders wichtig. Viele Forschungen haben bereits die dramatische Absenkung der Wärmeleitfähigkeit bei Hinzugabe von Nanopartikeln zum Basisfluid festgestellt. Aber auch die Viskosität verändert sich bei der Additivierung von Nanopartikeln. Das Fließverhalten der Dispersionen hängt stark von der Größe und der Konzentration der Nanopartikel ab. Auch die Temperatur und der pH-Wert sind wichtige Parameter (vgl. [9, 10, 11, 12, 13]).

Nur wenige Forschungen beziehen sich dabei auf das Verhalten von Schmierstoffbasierten Dispersionen. Meistens liegt dabei der Fokus auf dem Wärmeleitverhalten im Vergleich zum reinen Basisfluid. Doch auch die dynamische Viskositäten werden vermessen. Beispielsweise führt die Additivierung von SiO_2 -Nanopartikeln zu einem Newtonschen Fließverhalten, wobei die dynamische Viskosität bei erhöhten Konzentrationen und mit der Erwärmung sinkt. Zudem stellte M. Afrand (2016) fest, dass die bisherigen mathematischen Modelle nicht zum Verhalten dieser Nanopartikel passen und entwickelte ein spezifisches für die verwendeten SiO_2 -Nanopartikel $\eta_r = a_0 + a_1\varphi + a_2\varphi^2 + a_3\varphi^3 + a_4\varphi^4$ ¹ (vgl. [10]). Weitere mathematischen Modelle zur Beschreibung der Viskosität befinden sich in folgender Tabelle aufgelistet:

¹mit η_r als relative dynamische Viskosität bezogen auf das Basisfluid, φ als Partikelkonzentration und den konstanten Parametern a_0, a_1, a_2, a_3, a_4

Tab. 1: Zusammenfassung von einigen Studien zum Viskositätsverhalten Nanofluidе in Abhängigkeit einiger Parameter.

Mathematisches Modell	Nano-partikel	Basisfluid	Parameter	Referenz
$\eta_r = A + B\varphi + C\varphi^2$	TiO_2	Wasser	Größe: 21 nm, Temperatur: 15-35°C, Kon- zentration: 0,2-2%	[11]
$\eta_r = 1 + 12,8\varphi + 32\varphi^2$	Al_3O_2	Getriebeöl	Größe: 40 nm, Konzentration: 0-2%	[7]
$\eta_r = 1 + 11,6\varphi + 109\varphi^2$	MgO	Wasser	Größe: 40 nm, Temperatur: 24-60°C, Kon- zentration: <1%	[13]
$\eta_r = A \cdot \exp(B\varphi)$	CuO	Getriebeöl	Größe: 40 nm, Temperatur: 10-80°C, Kon- zentration: 0,5-2.5%	[12]

Die Additivierung von Al_2O_3 -Nanopartikeln wurde beispielsweise von A. Kotia und S. K. Ghosh (2015) untersucht. Diese Partikel zeigen ein scherverdünnendes Fließverhalten, welches von der Konzentration abhängig ist (vgl. [7]). In den letzten Jahren wuchs die Aufmerksamkeit für neue Innovationen zur Verbesserung der rheologischen, tribologischen und auch thermo-physikalischen Eigenschaften von Fluiden durch Nanopartikel. Diese Klasse von Fluiden wird auch in einigen Publikationen als Hybrid-Nanofluidе bezeichnet (engl. *hybrid nanofluids*) (vgl. [10]).

III Theoretische Grundlagen

Im Nachfolgenden werden alle für meine Arbeit wichtigen theoretischen Grundlagen, Begriffe und Definition erklärt und erläutert. Dazu wird zunächst auf die verschiedenen Verhaltensweisen von Flüssigkeiten eingegangen. Anschließend werden Schmierungs- und Reibphänomene beschrieben und erläutert.

III.1 Rheologie

Die Rheologie ist ein Teilgebiet der Physik bzw. der physikalischen Chemie. Ihre wichtigsten Messgrößen sind mechanischen Ursprungs: Kraft, Auslenkung und Geschwindigkeit. Der Begriff „Rheologie“ lässt sich von dem griechischen Wort „rhei“ ableiten, welches „fließen“ oder „strömen“ bedeutet (vgl. [14]). Deshalb bezeichnet man die Rheologie auch als Lehre vom Fließen der Substanzen. Wichtig ist, dass rheologische Untersuchungen nicht nur das Fließverhalten von Flüssigkeiten behandeln, sondern auch das Deformationsverhalten von Festkörpern. Dabei gibt es zwei Extrema des wissenschaftlich beschreibbaren rheologischen Verhaltens: Das Fließen von idealviskosen Flüssigkeiten und die Verformung von idealelastischen Festkörpern. Folglich befinden sich alle Formen des Scherverhaltens zwischen diesen beiden Gegensätzen. Niederviskoses Mineralöl bilden beispielsweise das eine Extrema und eine Stahlkugel sehr gut die andere Extrema ab. Reale Substanzen hingegen besitzen beide Verhalten (viskoses und elastisches) in gewissen Anteilen, daher bezeichnet man ihr Verhalten als viskoelastisch. Ein gewöhnlicher Kleber zählt beispielsweise zu den viskoelastischen Flüssigkeiten. Ein Radiergummi ist ein viskoelastische Festkörper.

III.2 Deformation und Verformung

Im Alltag treffen wir häufig auf rheologische Phänomene, ohne dass es einem direkt bewusst ist. Lässt man drei verschiedene Materialien, Mineralöl, Knetmasse und eine Stahlkugel auf eine Tischplatte fallen, verläuft das Mineralöl bis sich eine dünne Schicht ausgebildet hat (idealviskoses Verhalten). Die Knetmasse hingegen verformt sich irreversibel (plastische Verformung) und die Stahlkugel würde wieder hoch springen und unverformt bleiben (idealelastisches Verhalten). Die Begriffe der Deformation und Verformung spielen somit eine zentrale Rolle in der Rheologie. Dabei gibt es drei Grundbeanspruchungen, die zu unterschieden sind.

Die Zug- bzw. Druckbeanspruchung wirkt jeweils senkrecht auf die Oberfläche einer Probe. Im Gegensatz dazu wirkt die Schubspannung quer zur Oberflächennormalen. Mathematisch lässt sich die Größe der Beanspruchung durch die Spannung τ_{ij} beschreiben. Wenn eine Kraft F_i in die Raumrichtung (i) auf eine Fläche A_j (mit der Oberflächennormalen (j)) wirkt, so haben wir eine Spannung τ_{ij} . Betrachtet

man die Indizes, sind in kartesischen Koordinaten neun Einzeldeformationen, die auf ein Volumenelement wirken können, möglich. Diese werden, wie in Abb. 1 dargestellt, in einem Spannungstensor T („großes Tau“) zusammen gefasst (vgl. [15] S. 144ff, [16]). Nachfolgend wird ausschließlich die Schubspannung in x-Richtung τ_{xy} betrachtet und zur Vereinfachung als τ bezeichnet.

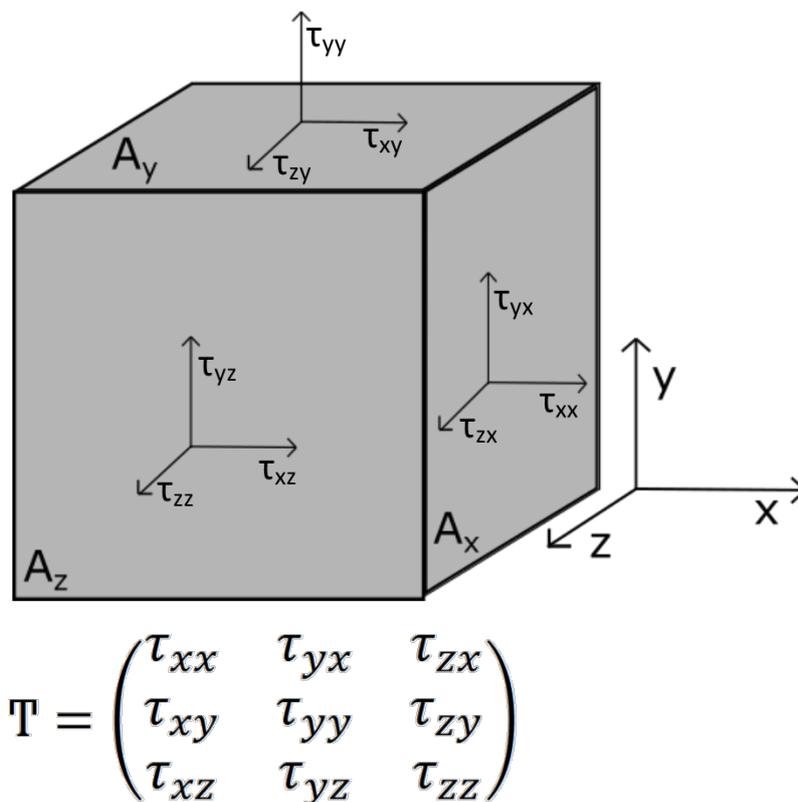


Abb. 1: Spannungstensor [16].

Durch eine Beanspruchung des Volumenelements kommt es zu einer Deformation. Dabei unterscheidet man zwischen drei grundlegenden Deformationen: Dehnung, Kompression und Scherung. Die Dehnung ist dabei eine dimensionslose Größe zur Angabe der relativen Längenänderung einer Probe unter Belastung. Sie wird meistens in Prozent oder Promille angegeben. Mathematisch lässt sich analog zur Spannung ein Dehnungstensor ϵ_{ij} einführen, der die Dehnung in alle Raumrichtungen angibt. Verkleinert ein Körper durch äußere Druckeinwirkung sein Volumen und nimmt damit die Dichte zu, spricht man von Kompression. Wirken zwei parallel zueinander und entgegen gerichtete Kräfte auf einen Körper, so führen diese eine Scherung auf ihn aus.

III.3 Viskosität

In der Rheologie ist die Viskosität eine zentrale Größe (vgl. im Folgenden S. 23ff [17]). Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Je dickflüssiger das Fluid ist, desto größer ist die Viskosität. Wird von der Fließfähigkeit eines

Fluids gesprochen, so betrachtet man den Kehrwert der Viskosität, die Fluidität. Maßgeblich für die Viskosität ist die innere Reibung, welche hauptsächlich aus den Anziehungskräften zwischen den Molekülen des Fluids (Kohäsion) resultiert. Dieser Effekt kann vereinfacht durch zwei übereinander liegende, verzahnte Molekülschichten beschrieben werden. Wird die Flüssigkeit durch äußere Einflüsse in Bewegung versetzt, so gleiten die Moleküle beim Fließen aneinander vorbei. Dabei wird eine gewisse Kraft benötigt, um die Verzahnung zu überwinden.

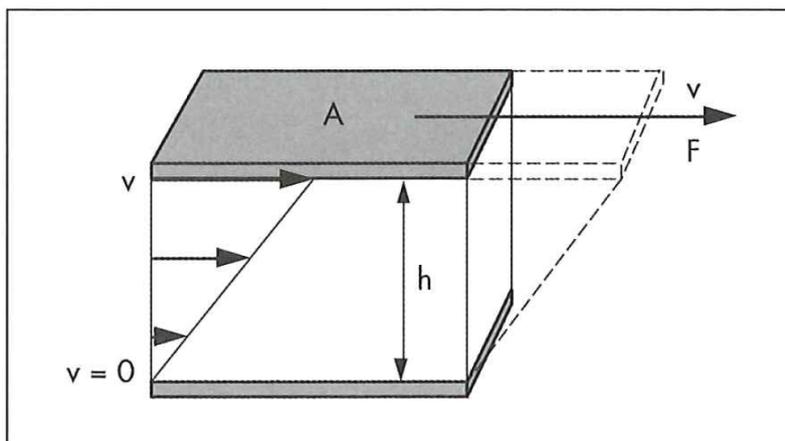


Abb. 2: Zwei Platten-Modell [17].

Die Viskosität lässt sich mit Hilfe eines einfachen Modells definieren: Das Zwei-Platten-Modell (siehe Abb. 2). Dazu wird eine in x -Richtung ausgebreitete zwischen zwei Platten liegende, ebene Flüssigkeitsschicht mit der Dicke dy betrachtet. Die untere Platte ist unbeweglich. Wird die obere Platte mit der Kraft F bewegt, so erzeugt diese auf die Fläche A eine Schubspannung τ_x . Die so erzeugte Scherung lässt sich durch die Scherrate bzw. das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma} = dv_x/dy$ beschreiben. Dieses Modell setzt jedoch voraus, dass die Flüssigkeitsschicht an beiden Platten Wandhaftung hat und dass laminare, keine turbulente, Strömungsbedingungen herrschen.

In der folgenden Tabelle sind typische Scherratenbereiche aus der anwendungsbezogenen Praxis aufgelistet, um einen groben Überblick zu geben:

Tab. 2: Beispiele für verschiedene Anwendungen in bestimmten Scherratenbereich (vgl. S.25 [17]).

Vorgang	Scherratenbereich [1/s]	Beispiele
Alterung	10^{-8} bis 10^{-5}	Polymere und Asphalt
Sedimentation	$\leq 0,001$ bis $0,01$	Dispersionsfarben, Keramiksuspensionen, Fruchtsäfte
Kauen, Schlucken	10 bis 100	Gummibären, Joghurt, Käse
Rohr-, Kapillarströmungen	10 bis 10^4	Erdöl, Lackfarben, Säfte, Blut
Mischen, Rühren	10 bis 10^4	Emulsionen, Plastisole, Polymerblends
Schmierung von Maschinenteilen	1000 bis 10^7	Mineralöle, Schmierfette

Dieser Scherung wirkt infolge der inneren Reibung der Flüssigkeit ein Widerstand entgegen. Diesen bezeichnet man als **dynamische Viskosität** η . Hier gilt die Beziehung:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad [Pa \cdot s]. \quad (1)$$

Ein anderes Maß ist die **kinematische Viskosität**

$$\nu = \eta / \rho. \quad (2)$$

Die Viskosität ist durch viele Parameter, wie zum Beispiel durch die Scherrate $\dot{\gamma}$, die Zeit t , die Temperatur T und den Druck p beeinflussbar und somit keine Stoffkonstante.

III.3.1 Newtonsches bzw. idealviskoses Fließverhalten

Nach Newton gilt für eine idealviskose Flüssigkeit die Glg. 1. Die Viskosität η ist bei einem idealviskosen, oder auch newtonschen Fluid, scherratenunabhängig. Daher ist sie weder von der Höhe, noch von der Dauer der Scherbelastung abhängig. Ein newtonsches Fluid wird mit Hilfe des Dämpfermodells beschrieben (siehe Abb. 3).

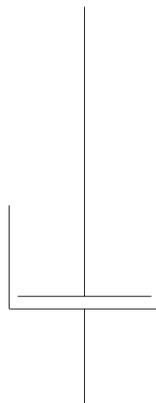


Abb. 3: Newton-Element.

Genau wie ein mechanischer Dämpfer, der nach Entlastung sofort in der erreichten Position stehen bleibt, verbleibt auch ein idealviskoses Fluid vollständig im deformierten Zustand. Das Fluid zeigt somit keinerlei Elastizität. Von der molekularer Ebene aus betrachtet, führt die auf das Fluid einwirkende Deformationsenergie zur Relativbewegung der Moleküle. Dies führt zu innerer Reibung, d.h. es kommt zu Reibungskräften der Moleküle untereinander. Bei einer idealviskosen Flüssigkeit wird die gesamte zugeführte Energie als Verformungsarbeit verbraucht. Deshalb ist sie für das Fluid nach der Entlastung nicht mehr verfügbar und eine elastische Rückverformung ist nicht beobachtbar. Dieser Prozess ist also irreversibel (vgl. [17] S. 31ff). Ein Beispiel für eine idealviskose Flüssigkeit ist Wasser.

III.3.2 Nicht-newtonsches Fließverhalten

Sobald die Viskosität von der Scherbelastung abhängt und somit das Verhältnis zwischen Scherrate und Schubspannung nicht mehr proportional ist, wird das Fließverhalten wesentlich komplexer und es wird von nicht-newtonschen Flüssigkeiten gesprochen (vgl. im Folgenden [17] S. 40ff).

III.3.2.1 Scherverdünnendes Fließverhalten

Ein scherverdünnendes Fluid hat eine scherratenabhängige Viskosität. Bei steigender Scherbelastung nimmt also die Viskosität ab. Die Begriffe scherverdünnend, strukturviskos, pseudoplastik und scherentzährend werden synonym verwendet. International ist jedoch der Begriff scherverdünnend (engl. *shear-thinning*) anerkannt. Aufgrund der Scherratenabhängigkeit der Viskosität wird eine „scheinbare Scherviskosität“ eingeführt. Diese Scherviskosität gibt dabei nur den Viskositätswert bei einer Scherrate an, wie z.B. $\eta(\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}) = 12 \text{ [mPas]}$. Auf der molekularen Ebene gibt es verschiedene Begründungen für ein scherverdünnendes Fließverhalten. Dieses ist auch stark von der Art des Fluids abhängig, welches vermessen wird.

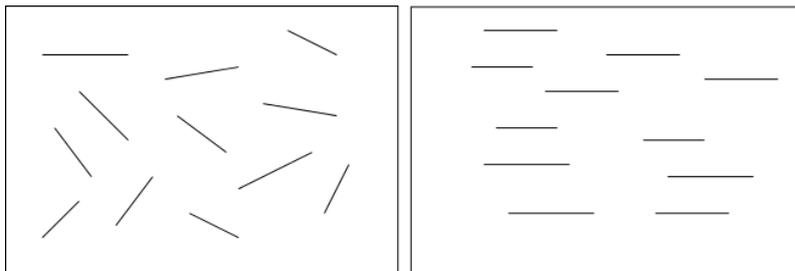


Abb. 4: Verhalten von Dispersionen unter Scherbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherrbelastung) (vgl. [17] S. 46).

Bei Dispersionen mit nadel- oder plättchenförmigen Molekülen, wie in Abb. 4 gezeigt, liegen diese ohne Scherbelastung (links), im Ruhezustand, ungeordnet vor. Wird die Dispersion nun durch eine Scherung belastet, orientieren sich die Partikel in Scherrichtung aus (rechts). Das führt zu einem verminderten Fließwiderstand und einer niedrigeren Viskosität η .

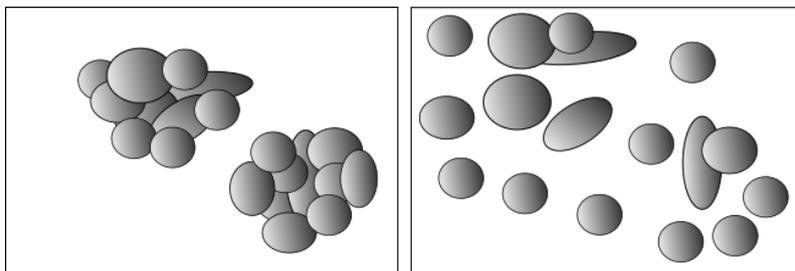


Abb. 5: Verhalten von agglomerierten Partikeln unter Scherbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherbelastung) (vgl. [17] S. 46).

Im Ruhezustand können kleine plättchenförmige Primärpartikel, wie in Abb. 5 (links) gezeigt, Agglomerate bilden. Diese sind zum Teil deutlich größer und schließen Dispersionsflüssigkeit mit ein. Wird dieses Fluid nun belastet, werden die Agglomerate zerschert und sie zerfallen wieder in die kleinen Primärpartikel (rechts). Außerdem wird die eingeschlossene Flüssigkeit frei, wodurch sich der Fließwiderstand und die Viskosität verringern.

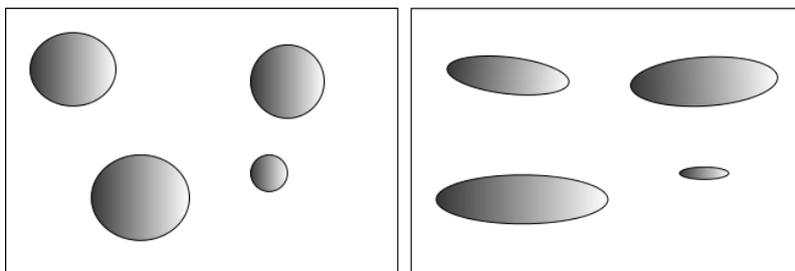


Abb. 6: Verhalten von Emulsionen unter Scherbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherbelastung) (vgl. [17] S. 46).

Bei Emulsionen (siehe Abb. 6) liegen die dispergierten Tröpfchen im Ruhezustand in einer Kugelform vor (links) und verformen sich durch die Scherbelastung zu Ellipsoiden (rechts). Auch dies führt zu einer Verminderung der Viskosität.

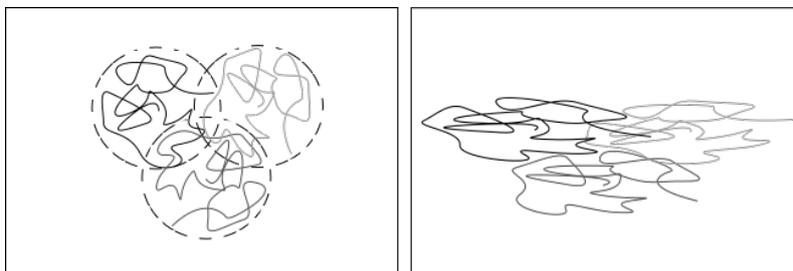


Abb. 7: Verhalten von Makromolekülen unter Scherbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherbelastung) (vgl. [17] S. 42).

Ein Makromolekül nimmt in Ruhe den energetisch günstigsten Zustand ein. Deshalb liegen diese häufig als Knäuel in der Dispersion vor (siehe Abb. 7 links). Grob von außen betrachtet nimmt jedes Molekül einen kugelförmigen Platz ein. Meistens sind die Moleküle mit ihren Nachbarmolekülen vielfach vernetzt. Wird nun eine Scherbelastung ausgeübt, so werden die Moleküle nicht nur ausgerichtet, sondern entwinden sich auch teilweise (Abb. 7 rechts), wodurch der Fließwiderstand abnimmt.

Außerdem gilt, dass durch eine Scherbelastung bei Fluiden mit scherverdünnenden Verhalten, außer zu den oben genannten speziellen Vorgängen, auch die Effektivität von den Wechselwirkungskräften zwischen den Molekülen verringert wird. Somit sinkt auch der Fließwiderstand und damit die Viskosität η .

III.3.2.2 Scherverdickendes Fließverhalten

Ein scherverdickendes Fluid hat, wie scherverdünnende Materialien (Kap. III.3.2.1), eine Scherratenabhängigkeit der Viskosität. Nur gilt hier: Steigt die Scherbelastung an, so erhöht sich auch die Viskosität. Andere Begriffe sind dilatant, scherverzähend und scherverfestigend. International werden die Begriffe scherverdickend (engl. *shear-thickening*) und dilatant bevorzugt. Bei Dispersionen hängt das scherbelastungsabhängige Fließverhalten meist von der Partikelkonzentration ab. Bei hohen Konzentrationen und hohen Scherraten tritt häufig scherverdickendes Fließverhalten auf.

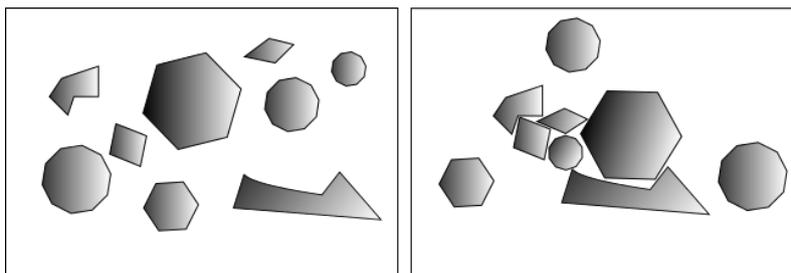


Abb. 8: Verhalten von Makromolekülen unter Scherrbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherrbelastung).

Von der makromolekularen Ebene betrachtet kann scherverdickendes Verhalten von der Verhakung bzw. Verkantung (siehe Abb. 8 rechts) von Molekülen stammen. Außerdem berühren sich die Partikel mit zunehmender Scherrate immer häufiger, was zur erhöhten inneren Reibung beiträgt und den Fließwiderstand vergrößert. Auch die Form der Partikel in Dispersionen kann eine Rolle spielen. Dispersionen mit würfelförmigen bzw. kantigen Partikeln neigen zum Beispiel häufiger zu scherverdickendem Fließverhalten, als solche mit kugelförmigen Partikel. Die Ursache hierfür liegt in dem erhöhten eingenommenen Volumen eines Würfels beim Rotieren. Folglich steht der Flüssigkeit in der Dispersion weniger Volumen zur Verfügung. Bei kugelförmigen Partikeln ist dieser Effekt naturgemäß nicht zu beobachten. Auch bei Emulsionen ist manchmal ein scherverdickendes Verhalten beobachtbar. Die erhöhte Scherbelastung führt zur Verkleinerung der mittleren Tröpfchengröße. Die Emulsion befindet sich im stetigen Dispergierprozess. Durch die Veränderung des Verhältnisses zwischen Tröpfchenoberfläche und Tröpfchenvolumen, der volumenspezifischen Oberfläche, kommt es zu erhöhten Wechselwirkung zwischen den einzelnen Tröpfchen (vgl. [17] S. 47ff).

III.3.2.3 Thixotropes und Rheopexes Fließverhalten

Als thixotropes (engl. *thixotrophy*) Fließverhalten wird die zeitlich abhängige Verringerung der Strukturstärke bzw. Viskosität während der Scherbelastung und vollständige Wiederaufbau der Struktur bzw. Viskosität bezeichnet. Der gesamte Prozess ist reversibel und somit ein zeitlich abhängiges Verhalten. Ein sehr bekanntes Beispiel für thixotropes Verhalten ist „Ketchup“.

Rheopexes Fließverhalten zeichnet sich hingegen durch eine Erhöhung der Strukturstärke bzw. der Viskosität während der Scherbelastung und den anschließenden Abbau der Strukturverstärkung in der Ruhephase (vgl. [17] S.75-76) aus.

III.3.3 Elastisches Verhalten

Analog zur Definition der Viskosität (Kap. III.3) kann auch elastisches Verhalten durch das Zwei-Platten-Modell (Abb. 2) beschrieben werden. Die Wandhaftung der

Messprobe an beiden Platten sei vorausgesetzt. Zusätzlich gibt es keine plastischen Verformungen. So lässt sich die Scherdeformation wie folgt definieren:

$$\gamma = s/h. \quad (3)$$

Wobei s der Plattenabstand und h die Schichtdicke beschreibt. Die Deformation γ ist somit dimensionslos. Häufig wird sie dennoch in prozentualen Werten angegeben, z.B. $\gamma = 0,1 = 10\%$. Außerdem gilt durch geometrische Betrachtung

$$s/h = \tan(\varphi) \quad (4)$$

mit dem Auslenkwinkel φ .

Die Beziehung zwischen der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Deformation γ liegt der Differentialrechnung zugrunde. Die Scherrate $\dot{\gamma}$ ist die zeitliche Deformationsrate: $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$. Bei einem idealelastischen Festkörper ist die Schubspannung τ proportional zur Deformation γ . Dieser Proportionalitätsfaktor wird als Schubmodul G bezeichnet und lässt damit eine Aussage über die Steifigkeit der Messprobe zu. Er ist eine Materialkonstante, solange sich die Belastung im reversiblen-elastischen, genannt linear-elastischer Bereich befindet.



Abb. 9: Hooke-Element.

Idealelastisches Verhalten lässt sich mit Hilfe des Feder- bzw. Hooke-Elements (siehe Abb. 9) beschreiben. Die Deformationsenergie, die durch eine äußere Belastung hinzugefügt wird, wird vollständig während der Verformung gespeichert. Bei der Entlastung steht wieder die komplette Energie zur Rückdeformation zu Verfügung. Der Prozess ist somit vollständig reversibel und der Schubmodul G ist unabhängig von der Höhe h und Dauer der Scherbelastung t (vgl [17] S. 93-99,[15] S. 253ff).

III.3.4 Viskoelastisches Verhalten

Bei viskoelastischen² Messproben lässt sich sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten beobachten. VE-Materialien zeigen bei Belastung und Entlastung eine zeitlich

²Im Folgenden wird „Viskoelastisch“ durch „VE“ abgekürzt.

verzögerte Antwort. Rheologisch lässt sich ein VE-Festkörper und VE-Fluid unterscheiden. Beschreibbar ist ein viskoelastisches Verhalten eines Fluids durch das Maxwell-Modell. In diesem Modell wird eine Feder mit einem Dämpfer in Reihe geschaltet.

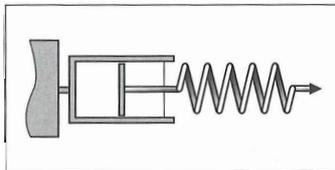


Abb. 10: Maxwell-Modell ([17] S. 100)

Vor der Belastung sind sowohl Feder, als auch Dämpfer nicht ausgelenkt. Wird eine Kraft angelegt, ist die Feder sprunghaft proportional zur Kraft ausgelenkt. Die anhaltende Belastung führt zur langsamen Auslenkung des Dämpferkolbens, bis auch dieser (der Kraft entsprechend) deformiert ist. Bei Entlastung stellt sich die Feder in ihren Ursprungszustand zurück. Im Gegensatz dazu bleibt der Dämpfer ausgelenkt. Der Prozess ist somit irreversibel, da die Rückdeformation nicht vollständig ist. Deshalb verhält sich das Material größtenteils wie eine Flüssigkeit, daher auch VE- oder Maxwell-Flüssigkeit.

Ein VE-Festkörper wird über das Kelvin-Voigt-Modell beschrieben und ist die Parallelschaltung von einer Feder und eines Dämpfers, wobei beide durch einen starren Rahmen verbunden sind.

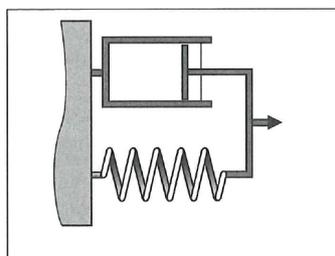


Abb. 11: Kelvin-Voigt-Modell ([17] S. 105)

Dies führt bei Betrachtung der Belastung und Entlastung zu einem wesentlichen Unterschied zum Maxwell-Modell (Abb. 10). Es kommt wegen der starren Verbindung mit dem Dämpferkolben nicht zur sprunghaften Deformation der Feder. Zudem ist die vollständigen Rückdeformation mit einer zeitlichen Verzögerung zu beobachten (vgl. [17] S. 100-108).

Weitaus komplexere Verhaltensweisen lassen sich durch beliebige Kombinationen von den Newton- und Hooke-Element darstellen. Schließlich gibt es auch noch das St.-Venant-Element, welches die ideale Plastizität zeigt. Diese Materialien werden durch eine Fließgrenze ausgezeichnet. Unterhalb einer Spannung erfolgt keine Deformation, oberhalb hingegen verformt sich das Material irreversibel.

III.4 Tribologie

Der Begriff Tribologie kommt aus dem griechischen und bedeutet wörtlich übersetzt „Reibungslehre“. Ein Glas in der Hand halten oder Violine spielen, das sind Dinge, die wir ohne Reibung nicht machen könnten. Mit zu viel Reibung hingegen könnten wir kein Fenster zum Lüften öffnen oder den Kleiderschrank morgens aufmachen (vgl.[18]). Reibungskräfte treten auf, wenn sich zwei berührende Körper gegeneinander bewegen. Wird ein Körper durch eine gewisse Antriebskraft F_A bewegt, wirkt die Reibungskraft (verursacht durch die Normalkraft F_N) dem entgegen. Der Quotient aus den beiden Kräften wird als Reibungskoeffizient μ bezeichnet. Man unterscheidet die äußere Reibung zwischen zwei Grenzflächen von Festkörpern und die innere Reibung, die sich durch die Berührung und Verformung benachbarter Teilchen in Fluiden charakterisieren lässt.

Die Tribologie beschäftigt sich mit Reibungs- und Verschleißproblemen unter Berücksichtigung der Physik, Chemie, Werkstoff- und Ingenieurwissenschaften. Eingehend mit der Betrachtung von Reibungs- und Verschleißproblemen ist in der heutigen Zeit mit den hochtechnisierten Maschinenelementen und Materialien die Schmierung der Bauteile ein enorm wichtiges Arbeitsgebiet. Durch den Gebrauch von Schmierstoffen können Reibung und Verschleiß stark vermindert werden, indem der unmittelbare Kontakt zwischen den Reibungspartnern verhindert wird. Der Verminderung liegen nicht nur enorme wirtschaftliche, sondern auch sicherheitsbedingte Interessen zu Grunde. Für jeden Maschinenbauingenieur ist beispielsweise ein Motor mit möglichst wenig bis gar keinen Wartungsaufwand (d.h. Langlebigkeit durch wenig Verschleiß) und möglichst höher Effizienz (d.h. kaum Energieverbrauch durch wenig Reibung) das Optimum (vgl.[19]).

III.4.1 Schmierung

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedenen Arten von Schmierstoffen. Zum einen gibt es die Flüssigschmierstoffe, die im folgenden behandelt werden und zum anderen die Fett- und Feststoffschmierung. Die Flüssigschmierung ist dabei abhängig von einigen Parametern, wie der geometrischen Beschaffenheit und Orientierung der Kontaktpartner, ihrer Oberflächentopographien, der Schmierstoffviskosität, der Geschwindigkeit und der Belastung. Richard Stribeck, ein deutscher Wissenschaftler und Ingenieur, erkannte den Zusammenhang zwischen der Bildung des Schmierfilms und den Reibungseigenschaften. Ein geschmiertes System durchläuft mehrere Schmierungszustände, die durch die „Stribeck-Kurve“ (siehe Abb. 12) beschrieben werden können. Eine gute Schmierung setzt eine Schmierfilmbildung zwischen den Reibungspartnern voraus. Stribeck stellte fest, dass folgende Reibungs- bzw. Schmierungszustände durchlaufen werden:

Festkörperreibung → *Grenzreibung* → *Mischreibung* → *EHD*³ → *Hydrodynamik*

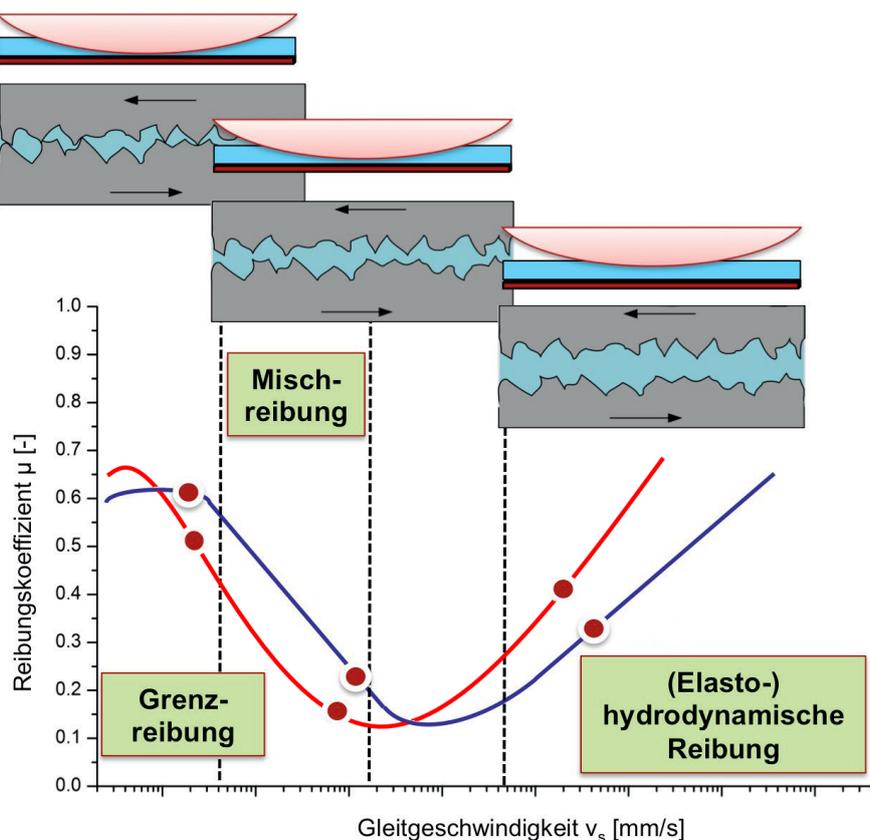


Abb. 12: Stribeck-Kurve (vgl.[18])⁴

Die Festkörperreibung liegt beim bloßen Grenzflächenkontakt der Reibungspartner vor. Bei der Grenzreibung sind die tribologisch beanspruchten Oberflächen mit einer Schicht aus Adsorbaten aus Schmierstoffmolekülen besetzt und die gemessene Reibung ist groß (siehe Abb. 12). Dabei nehmen die berührenden Rauheitshügel der Oberfläche die Belastung auf, während die Scherung hauptsächlich in den adsorbierten Schmierstoffmolekülen erfolgt. Wird die Relativgeschwindigkeit der Kontaktpartner erhöht, kommt es zur Mischreibung bei der ein Belastungsanteil vom Schmierfilm und der anderer Anteil von den Rauheitshügeln aufgenommen wird und der Reibwert sinkt (vgl. Abb. 12). Vergrößert sich die Gleitgeschwindigkeit, setzt die Flüssigkeitsreibung ein und der Reibwert steigt wieder. Die EHD-Schmierung kommt durch die der elastischen Deformation der Reibungspartner und der erhöhten Ölviskosität bei steigendem Druck zustande. Wird der Schmierfilm dicker, so werden die tribologisch beanspruchten Partner durch einen hydrodynamisch gebildeten Schmierfilm voneinander entfernt. Die interne Reibung des Schmierstoffs steigt an, wodurch sich die Reibung des gesamten Systems (hydrodynamische Reibung) er-

³Abkürzung für „Elastohydrodynamik“

⁴Der Verlauf eines Schmierstoff mit höherer Viskosität wurde in rot hinzugefügt.

höht. Die Stribeck-Kurve ist somit stark viskositätsabhängig und verändert ihren Verlauf bei unterschiedlichen Viskositäten. Die blaue Kurve in Abb. 12 ist eine Probe mit niedrigerer Viskosität als die von der roten Kurve. Dabei lassen sich zwei grundsätzliche Effekte beobachten: Steigt die Viskosität, so bildet sich früher ein dicker Schmierfilm, der die Kontaktflächen auseinander drückt. Außerdem erhöht sich die Steigung des hydrodynamischen Anteils der Reibung (vgl. [18], [19]).

IV Messgeräte und ihre Methodik

Ob Steinzeitmenschen Birkenharz als Klebstoff oder Dichtmasse verwendet haben oder Ägypter, die vor über 3500 Jahren zur Zeitmessung Flüssigkeiten verwendeten über Deformationsverhalten von diesen nachgedacht haben, bleibt ein Rätsel (vgl. [17] S. 297). Jedoch gab es bereits viele „pseudo-rheologische“ Methoden zur Beschreibung des Verhaltens, bevor rheometrische Tests in der Wissenschaft angewandt wurden. Zum Beispiel wird zur einfachen Beurteilung des Fließverhaltens eine Probe auf eine horizontale Platte aufgetragen. Die Zeitdauer, bis ein definierter Durchmesser d aufgrund der Schwerkraft erreicht ist, wird gemessen. Darüber hinaus lässt sich durch einen einfachen Fingertest die Zügigkeit eines Kleber oder einer Paste feststellen. Dazu wird die Probe zwischen zwei Fingern zusammen gedrückt und auseinandergezogen.

Mit der Zeit entwickelten sich einige Methoden und damit auch Messgeräte, um das rheologische Verhalten von Flüssigkeiten zu beschreiben. Alle diese Messgeräte werden in der Klasse der Viskosimeter zusammengefasst. Dabei gibt es unterschiedliche Arten, die sich deutlich in der Messmethode unterscheiden lassen. Im Nachfolgenden werden einige der bekanntesten und am häufigsten verwendeten Methoden bzw. Messgeräte vorgestellt (vgl.[17] S.297-298).

IV.1 Auslaufbecher und Kapillar-Viskosimeter

An dieser Stelle wird nur kurz die Funktionsweise dieser beiden Methoden erwähnt, da sie im Nachfolgenden nicht verwendet werden. Beide funktionieren ähnlich. Die Probenflüssigkeit wird in die Messapertur eingelassen und läuft aufgrund ihres Eigengewichts durch eine definierte Öffnung heraus. Die Auslaufzeit wird vermessen und aus den bekannten geometrischen Verhältnissen kann dann die dichteabhängige Viskosität, also die kinematische Viskosität ν , bestimmt werden.

IV.2 Kugelfallviskosimeter

Rheologische Tests, welche eine fallende Kugel verwenden, gehören zu den ältesten Versuchen in der Rheometrie. Die mit der Zeit entwickelten verschiedenen Kugelfallviskosimeter nutzen alle folgendes Grundprinzip: Eine Kugel, meist aus Stahl oder Glas, bewegt sich aufgrund ihres Eigengewichts in einem geneigten, gläsernen Fallrohr, in das die Messprobe eingefüllt wurde, durch rollende oder gleitende Bewegungen herab. Sowohl das Fallrohr, als auch die Kugel haben einen definierten Durchmesser. Gemessen wird die Dauer, die die Kugel benötigt, um zwischen zwei Messmarken mit festgelegtem Abstand zu sinken. Durch unterschiedliche Neigungswinkel kann die Sinkgeschwindigkeit variiert werden. Der standardisierte Winkel liegt bei 80° zur Waagerechten. Die einfache Bedienbarkeit und die Abgeschlossen-

heit der Messflüssigkeit sind deutliche Vorteile des Kugelfallviskosimeters. Nachteile sind eindeutig in der optischen Messauswertung gegeben. Dadurch muss die Messprobe transparent sein. Wird jedoch die Sinkzeit der Kugel nicht über die optische Registrierung ermittelt, sondern über andere Sensoren, können die Proben auch opak sein. Außerdem sind nur idealviskose Fluide messbar, da keine konstanten Scherraten existieren und die Strömungen eindeutig inhomogen und meistens turbulent anstatt laminar sind.

Das Messprinzip eines Kugelfallviskosimeters basiert auf dem Stokeschen Gesetz. Dabei wird die Annahme getroffen, dass sich die Gewichtskraft F_G der Kugel und die Strömungswiderstandskraft F_R bei einer von der Viskosität abhängigen Geschwindigkeit v im Gleichgewicht befinden.

$$F_G = \Delta m \cdot g = F_R = 3 \cdot \pi \cdot d \cdot \eta \cdot v$$

. Mit der Massendifferenz Δm [kg] bei gleichem Volumen zwischen Kugel und Flüssigkeit, der Gravitationskonstante $g = 9,81 \text{ m/s}^2$, dem Kugeldurchmesser d [m], der dynamischen Viskosität und der Sinkgeschwindigkeit $v = \Delta s / \Delta t$ [m/s].

Die Massendifferenz ist gegeben durch $\Delta m = V \cdot \Delta \rho$. Mit dieser, der Dichtedifferenz $\Delta \rho = \rho_{Kugel} - \rho_{Fluid}$ und dem Kugelvolumen $V = \frac{\pi \cdot d^3}{6}$ folgt durch Umformungen nach η :

$$\eta = \frac{d^2 \cdot g \cdot \Delta \rho \cdot \Delta t}{18 \cdot \Delta s}. \quad (5)$$

Fasst man nun alle bekannten Größen zur Gerätekonstante C_{KF} zusammen, so erhält man die Formel

$$\eta = C_{KF} \cdot \Delta \rho \cdot \Delta t. \quad (6)$$

Nun kann durch das Messen der Sinkzeit Δt und der bekannten Dichte der Kugel ρ_{Kugel} und der Flüssigkeit ρ_{Fluid} die dynamische Viskosität η bestimmt werden (vgl. [17] S. 342, [20]).

IV.3 Rheometer

Die Begriffsdefinition von Rotations-Rheometer und Rotations-Viskosimeter ist nirgends genau angegeben. Daher werden diese manchmal analog benutzt (vgl. nachfolgend [17] S.343ff). Üblicherweise wird der Unterschied daran festgemacht, dass das Rotations-Viskosimeter ein einfaches Messgerät zur Bestimmung des Fließverhaltens über drehzahl- bzw. scherraten-gesteuerte Rotationsversuche (siehe Kap. IV.3.6.1) ist. Rotations-Rheometer hingegen können weitere rheologische Tests, wie drehmoment- und schubspannung-gesteuerte Rotations-, Kriech-, Relaxations und verschiedene Oszillationsversuche ausführen (Kap. IV.3.6). Im Nachfolgenden wird Rheometer analog für Rotations-Rheometer benutzt und die Funktionsweise näher erläutert. Es gibt zwei verschiedene Arten von Rheometern.

Einteiliges System: Motor-(Antriebs-) und Messeinrichtung befinden sich in einem Bauteil, dem Messkopf (engl. *combined motor transducer, CMT*).

Zweiteiliges System: Motor-(Antriebs-) und Messeinrichtung sind getrennt (engl. *separated motor transducer, SMT*).

IV.3.1 Messsysteme

Jedes Rheometer lässt sich mit verschiedenen Messsystemen⁵ verwenden. Die Wahl dieses ist abhängig von der Beschaffenheit der Probe (vgl. nachfolgend [17] S.238ff). Für niederviskose Flüssigkeiten und schnell trocknende Proben werden konzentrische Zylinder verwendet. Für Messproben mit Partikeln, die kleiner als $5 \mu\text{m}$ sind, wird das Platte/Platte-Messsystem verwendet. Zudem wird es auch für hochviskose und viskoelastische Materialien bevorzugt. Für alle übrigen wird Messproben das Kegel/Platte-Messsystem eingesetzt.

IV.3.1.1 Platte/Platte

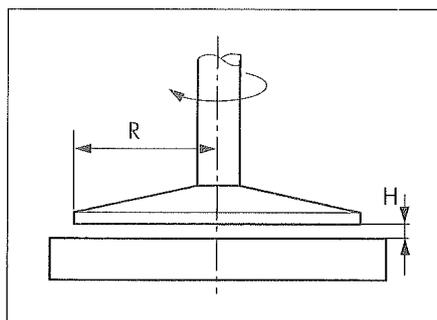


Abb. 13: Platte/Platte-Messsystem [17].

Das Platte/Platte-MS (engl. *parallel-plate measuring system, PP-MS*) besteht aus zwei planparallelen Platten (vgl. Abb. 13). Geometrisch ist das MS durch den Plattenradius R und den Plattenabstand H festgelegt. Für die Schubspannung ergibt sich nach geometrischer Betrachtung (Zwei-Platten-Modell Abb. 2) und ihrer Definition (Kap. III.2):

$$\tau = (2 \cdot M) / (\pi \cdot R^3) \quad (7)$$

. Der Plattenabstand H ist im gesamten Messspalt konstant. Die Geschwindigkeit v steigt stetig vom Mittelpunkt zum Plattenrand hin an und erreicht dort ihr Maximum. Damit ist sie vom Radius r abhängig: $v_r = \omega \cdot r$.

Für die Scherrate im Plattenspalt gilt dann:

$$\dot{\gamma}(r) = v/H = (\omega \cdot r)/H = (2\pi \cdot n \cdot r)/(60 \cdot H) \quad (8)$$

⁵Im Folgenden wird der Begriff Messsystem durch „MS“ abgekürzt.

. Der Wert der Scherrate ist also über den gesamten Plattenspalt gesehen nicht konstant. Es herrschen keine homogenen Scherbedingungen. Trotzdem gibt es für die Auswertung mit dem Platte/Platte-MS unterschiedliche Konzepte. Als eine Variante wird die Scherrate auf den Plattenradius bezogen.

IV.3.1.2 Kegel/Platte

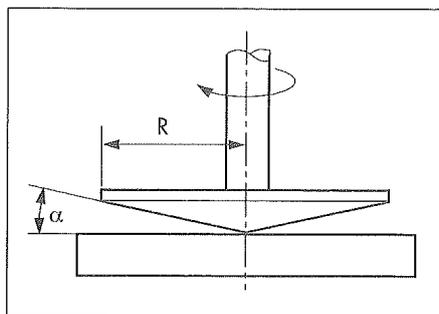


Abb. 14: Kegel/Platte-Messsystem [17].

Das Kegel/Platte-MS (engl. *cone-plate measuring system, CP-MS*) setzt sich aus einem runden Messkörper mit auf der einen Seite befindlichen minimalen kegelförmigen Oberfläche und einer Platte zusammen (vgl. Abb. 14). Dabei bewegt sich der Kegel, die untere Platte ist unbeweglich. Die Geometrie des Kegels ist durch den Radius R und dem Öffnungswinkel α definiert. Für die Schubspannung im Kegelspalt gilt nach Abb. 2, Kap. III.2:

$$\tau = (3 \cdot M)/(2\pi \cdot R^3). \quad (9)$$

Für die Scherrate im Kegelspalt gilt folgendes: Der Messspalt h wächst stetig vom Mittelpunkt zum Kegelrand hin an und erreicht dort sein Maximum. Durch einfache trigonometrische Betrachtung ergibt sich am Rand: $\tan(\alpha) = h_{max}/R$.

Die Geschwindigkeit v steigt ebenfalls stetig an und ist am Rand gegeben durch: $v_{max} = \omega \cdot R$. Nach der Definition (Abb. 2) folgt daraus für die Scherrate $\dot{\gamma} = v_{max}/h_{max} = \omega/(\tan(\alpha))$.

Für kleine Winkel gilt $\tan(\alpha) \approx \alpha$. Deshalb gilt für die Scherrate

$$\dot{\gamma} = \omega/\alpha = C_{SR} \cdot n. \quad (10)$$

Mit dem Umrechnungsfaktor $C_{SR} = 2\pi/(60 \cdot \alpha)$ zwischen n und $\dot{\gamma}$. Die Scherrate ist also unabhängig vom Radius r und deshalb im gesamten Messspalt gleich. Wird nun eine Drehzahl bzw. ein Auslenkwinkel vorgegeben ist die Scherrate bzw. Deformation homogen. Für den Auslenkwinkel und die Deformation gilt dann folgender Zusammenhang

$$\gamma = 9,55[s/min] \cdot C_{SR} \cdot \varphi. \quad (11)$$

IV.3.2 Messeinrichtung

Das Drehmoment kann grundsätzlich mit zwei verschiedenen Methoden gemessen werden. Diese unterscheiden sich sowohl in der Art der Messung, als auch in ihrer Genauigkeit.

Mechanische Methode:

Das erste brauchbare Rotations-Viskosimeter wurde von *M.M. Couette (1988)* erfunden. Diese Methode basiert auf einen Torsionsdraht, dessen kleine Auslenkung durch einen auf den angebrachten Spiegel fallenden Lichtstrahl sichtbar gemacht wird. Diese mechanischen Kraftsensoren werden auch heute noch verwendet. Für die in den Geräten verbauten Spiralfedern, Torsionsstäbe oder Federdrähte gilt das Elastizitätsgesetz von Hooke ⁶. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass der Auslenkwinkel φ proportional zur angelegten Kraft bzw. zum Drehmoment M ist. Andererseits ist sie relativ ungenau, da stets auch das Eigenverhalten des Kraftsensors miterfasst wird.

elektrische Methode:

Bei modernen Rheometern wird das Drehmoment über den Verbrauch des Betriebsstroms I des Motors erfasst ($M = c \cdot I$, mit der für das Gerät spezifischen Konstante c).

Zur Winkel- und Drehzahlmessung wird eine optisch-elektronische Methode verwendet. Auf dem Rotor befindet sich eine Scheibe mit zahlreichen äquidistanten Markierungen am Scheibenrand. Diese Markierungen sind entweder Lochspalte oder Spiegelflächen. Der Laser tastet diese Scheibe ab, indem er die Anzahl der überfahrenen Markierungen als Lichtimpulse registriert. Der genaue Auslenkwinkel ist über eine inkrementale Methode messbar. Die Drehzahl kann durch die Messung des Zeitabschnitts bestimmt werden. Bei einfachen Viskosimetern wird die Winkel- und Drehzahlmessung durch einen Tachogenerator übernommen. Dieser funktioniert wie ein umgekehrter Elektromotor. Der induzierte Strom einer in einem Magnetfeld rotierenden Spule ist abhängig von der Drehzahl. Jedoch ist die Messung dieser relativ ungenau. Wird ein fester, sich nicht ändernder Auslenkwinkel eingestellt, so versagt das System.

IV.3.3 Regelkreis

Bei jedem Rheometer können grundsätzlich zeitgleich nur zwei verschiedene physikalisch voneinander unabhängige Messgröße gemessen werden, wodurch sich zwei verschiedene Regelkreise ergeben.

⁶ $F = k \cdot s$, mit k als Federkonstante

Drehmomentansteuerung Bei der Ansteuerung des Drehmoments M oder dem schubspannungs-gesteuerten Versuch (engl. *controlled shear stress, CSS*) wird das Drehmoment bzw. die Schubspannung τ als Sollwert vorgegeben. Diese Art von Versuch wird auch CSS-Test genannt.

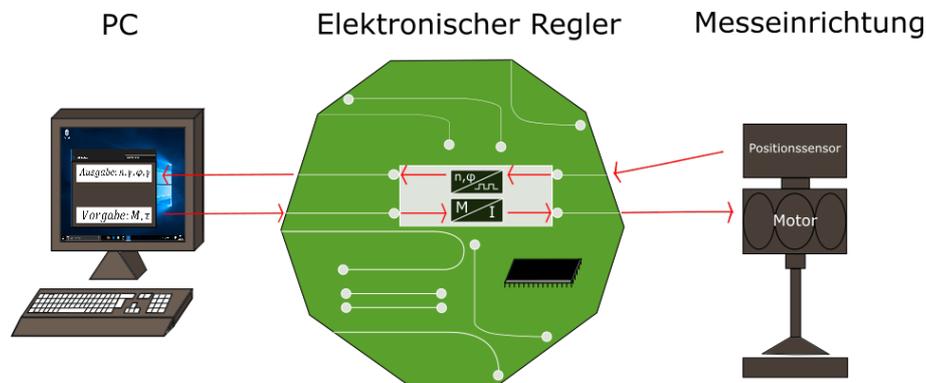


Abb. 15: Prinzipskizze des Regelkreises bei der Ansteuerung des Drehmoments.

Der Motor wird vom elektronischen Regler mit einem zum Sollwert des Drehmoments M passenden Strom I versorgt. Dieses wirkt nun auf die Messprobe ein. Dem entgegen wirkt ein Rückstellmoment der Messprobe. Der so entstehende Auslenkwinkel φ wird von dem Positionssensor gemessen. Wird zusätzlich der Zeitabschnitt für diesen Winkelbereich gemessen, kann die Drehzahl n bzw. die Scherrate $\dot{\gamma}$ ermittelt werden.

Wie bei fast allen elektro-mechanischen Messgeräten treten auch bei diesen Geräten Störeffekte auf. Zum Beispiel kommt es zur Reibung im Lager und Trägheit der rotierenden Elemente. Diese Effekte müssen durch den elektronischen Regler korrigiert werden.

Ansteuerung des Auslenkwinkels Die Versuche, bei denen als Sollwert der Auslenkwinkel φ bzw. die Deformation γ , oder die Drehzahl n bzw. die Scherrate $\dot{\gamma}$ vorgegeben wird, werden deformations- bzw. scherraten-gesteuerte Versuche (engl. *controlled shear rate, CSR*) genannt. Genau wie bei der Drehmoment-

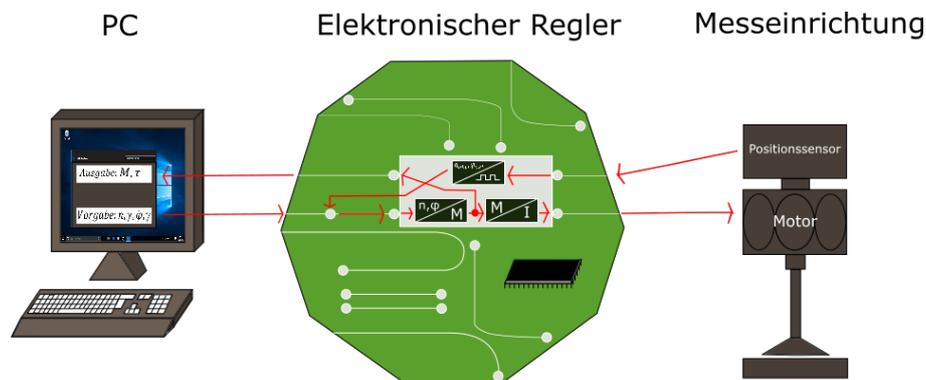


Abb. 16: Prinzipskizze des Regelkreises bei der Ansteuerung des Auslenkwinkels.

ansteuerung, wird der Motor durch den elektronischen Regler mit einem zum Sollwert des Drehwinkels bzw. der Drehzahl passenden Strom I versorgt. Der Positionssensor erfasst aus dem sich anfänglich einstellenden Auslenkwinkel φ_{akt} die aktuelle (anfängliche) Drehzahl n_{akt} . Anschließend werden die aktuellen Istwerte mit dem Sollwerten verglichen. Bei einer Abweichung wird der Motorstrom I bzw. das Drehmoment M nachgeregelt. Als Messwerte werden dann das Drehmoment M bzw. die Schubspannung τ ausgegeben.

IV.3.4 Temperiersysteme

Die Temperatur hat großen Einfluss auf die Messergebnisse der rheologischen Untersuchungen. Deshalb ist die Messtemperatur T_M eine der wichtigsten Größen in der Rheologie. Um die Probe zu heizen bzw. zu kühlen, sind folgende Methoden üblich: Flüssigkeitsbad, Elektrische Heizung, Induktionsheizung⁷. Das Peltier-Element wird hier gesondert und genauer betrachtet, da dieses im weiteren Verlauf verwendet wurde. Es basiert auf dem umgekehrten Seebeck-Effekt. Man nennt ihn auch den Peltier-Effekt. Prinzipiell besteht ein Peltier-Element aus zwei verschiedenen elektrischen Leitern, die an zwei Stellen miteinander verbunden sind. Wird nun ein Strom angelegt, so bildet sich eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Verbindungen. Die Abkühlungs- bzw. Heizrate und die Endtemperatur hängt unter anderem von der fließenden Stromstärke ab (vgl. [21] S. 106).

IV.3.5 Lagerung

Lager werden überall dort benötigt, wo ein bewegtes Bauelement (Rotor) auf ein ruhendes (Stator) trifft. Bei Rheometern werden sie eingesetzt, um den Anteil der Eigenreibung des Rheometers möglichst gering zu halten. Das am Rheometer gemessene Drehmoment setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen. Ein Teil des Gesamtdrehmoments M_{ges} wird infolge des Verformungswiderstands der Messprobe erzeugt. Zusätzlich wirken sich die Eigenreibung und die Bewegung der Massen des Rheometers auf das Gesamtdrehmoment aus. Damit die Messung des Drehmoments ein möglichst genaues Ergebnis liefert, sollte der Drehmomentanteil infolge des Verformungswiderstands der Probe am größten sein. Ein Beispiel für die im Rheometer verwendeten Lager sind Luftlager. Der Luftspalt zwischen Rotor und Stator wird dabei durch stetige Druckluftzufuhr garantiert.

IV.3.6 Messmethoden des Rheometers

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedenen Varianten der Messung am Rheometer. Nachfolgend wird auf diese beiden Methoden eingegangen.

⁷Für weitere Informationen zu den Temperiersystemen sei verwiesen auf [17] S. 353-355

IV.3.6.1 Rotationsmessungen

Bei Rotationsmessungen dreht sich der Messkörper (Searle-Methode) oder die Platte (Couette-Methode), sodass die vom Anwender vorgegebene Werte, wie Drehzahl n , Scherrate $\dot{\gamma}$ oder Drehmoment M bzw. Schubspannung τ , erreicht werden.

Tab. 3: Rohdaten und rheologische Messgrößen bei Rotationsversuchen (vgl. [17] S.35,36).

	Vorgabe	Ergebnis
Rohdaten	Drehzahl n [min^{-1}]	Drehmoment M [mNm]
Rheologische Messgröße	Scherrate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	Schubspannung τ [Pa]
Rohdaten	Drehmoment M [mNm]	Drehzahl n [min^{-1}]
Rheologische Messgröße	Schubspannung τ [Pa]	Scherrate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]
Berechnung der Viskosität		$\eta = \tau/\dot{\gamma}$ [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

Außerdem wird zwischen der Scherratenvorgabe (CSR-Test) und Schubspannungsvorgabe (CSS-Test) unterschieden (vgl. nachfolgend [17] S.35ff). CSR-Tests werden meistens bei Messproben die von selbst verlaufen angewendet. Dahingegen werden CSS-Tests zur Bestimmung von Fließgrenzen verwendet. Das ist die Schubspannung, ab der die Messprobe anfängt sich irreversibel zu deformieren. Üblicherweise wird das Fließverhalten in Form einer Fließ- und Viskositätskurve bei konstanter Temperatur aufgenommen. Wegen der inneren Reibung und der damit einhergehenden Schwererwärmung sollte die Messprobe temperiert werden. Standardmäßig wird bei Fließkurven die Scherrate $\dot{\gamma}$ auf die x-Achse und die Schubspannung τ auf die y-Achse aufgetragen. Bei der Viskositätskurve wird ebenfalls die Scherrate $\dot{\gamma}$ auf die x-Achse und die Viskosität auf die y-Achse aufgetragen.

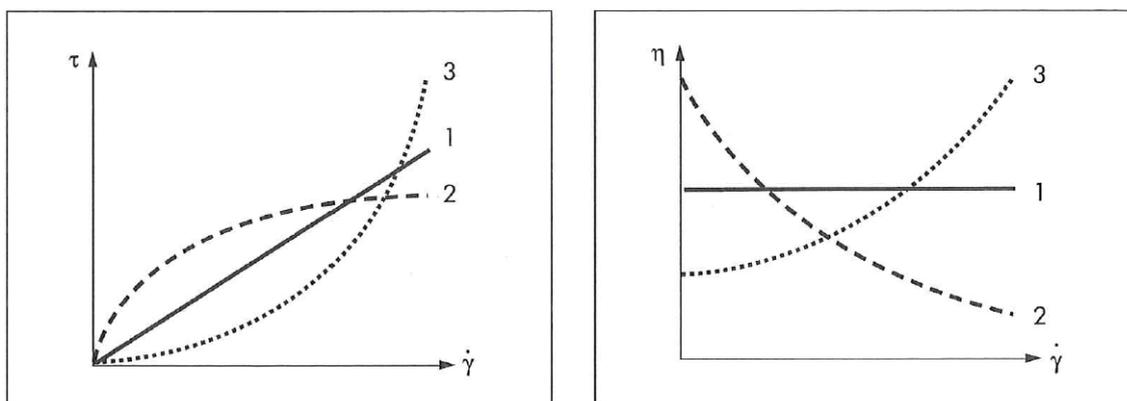


Abb. 17: Beispielhafte Fließ- und Viskositätskurve [17].

Häufig werden beide Achsen auch im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Bei kleinen Scherraten (bzw. niedrige Schubspannungswerte) kann es besonders bei VE-Messproben zu zeitabhängigen Effekten kommen. Die gemessene Viskosität ist nicht die gewünschte Gleichgewichts-Viskosität (engl. *steady-state viscosity*), sondern man erhält transiente Werte. Eine Erklärung liefert das Zwei-Platten-Modell

(vgl. Abb. 2). Wird die obere Schicht mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt, so werden nicht alle Schichten während einer Anlaufzeit im selben Maße verschoben. Dies führt zu keiner konstanten Scherrate im gesamten Messspalt. Um diesen Effekt zu umgehen, wird als Faustregel die Messpunktdauer mindestens auf die reziproke Scherrate, $1/\dot{\gamma}$ festgelegt.

Bei beiden Versuchsarten kann die Temperatur konstant gehalten oder variiert werden.

IV.3.6.1.1 Anpassungsfunktionen

Um verschiedene Messungen gut miteinander vergleichen zu können, werden mathematische Modellfunktionen zur Approximation der Fließ- und Viskositätskurve verwendet. Es gibt weit über zwanzig verschiedene Modellfunktionen zur Kurvenanpassung. Meistens werden jedoch die Modelle von Newton, Ostwald/de Waele, Carreau/Yasuda, Herschel/Bulkley und Bingham verwendet. Nachfolgend wird das Herschel/Bulkley gesondert betrachtet, da dieses zur Auswertung (vgl. Kap. VI) verwendet wird.

Herschel/Bulkley Fließkurvenmodell:

$$n\tau = \tau_{HB} + c \cdot \dot{\gamma}^p \quad (12)$$

Mit der Fließgrenze nach Herschel/Bulkley τ_{HB} und den Fließkoeffizient c [Pa·s] und der Exponent p , für den gilt: $p = 1 \rightarrow$ *idealviskoses*, $p < 1 \rightarrow$ *scherverdünnendes* und $p > 1 \rightarrow$ *scherverdickendes* Fließverhalten

Für die temperaturgesteuerten Rotationsversuche bietet sich als Approximationsfunktion die Arrhenius-Beziehung an.

Arrhenius-Beziehung

$$\eta(T) = c_1 \cdot \exp(-c_2/T), \text{ mit } c_2 = E_A/R_G \quad (13)$$

Mit der Temperatur T [K] und den Materialkonstanten c_1 und c_2 , wobei letzteres durch die Gaskonstante R_G und der Fließaktivierungsenergie E_A bestimmt ist. Die Fließaktivierungsenergie ist eine von Svante Arrhenius eingeführte Größe, die eine Aussage über die benötigte Energie der Moleküle, um sich gegen die Reibungskräfte der anliegenden Moleküle in Bewegung setzen zu können, gibt. Die Beziehung beschreibt die Viskositätskurve sowohl bei steigender, als auch bei sinkender Temperatur.

Ubbelohde-Walther Eine weitere sehr wichtige Anpassungsfunktion ist die Gleichung nach **Ubbelohde-Walther** (DIN 51563):

$$\log_{10}(\log_{10}(\nu + c)) = K_V - m \cdot \log_{10}(T) \quad (14)$$

Mit ν als kinematische Viskosität, c als Konstante (für Mineralöl $c = 0,8$) mit m als Richtungsfaktor, T als Temperatur in Kelvin und K_v als Konstante. Diese Gleichung bildet die Grundlage für die in der Industrie am häufigsten benutzte Darstellung als Gerade (Ubbelohde-Walther-Diagramm) (vgl. [22] S.18).

Darüber hinaus wurde eine dimensionslose Größe, der Viskositätsindex nach DIN ISO 2909 eingeführt. Ein hoher **VI-Index** zeigt sich durch eine flache Kennlinie im Viskositäts-Temperatur-Diagramm, d.h. eine geringe Temperaturabhängigkeit. Das Prinzip basiert auf dem Vergleich mit zwei unterschiedlichen Öltypen mit dem VI-Index 0 (starke Temperaturabhängigkeit) und 100 (schwache Temperaturabhängigkeit) (vgl. [22] S.19).

IV.3.6.2 Oszillationsmessungen

Bei Oszillationsmessungen wird die Messprobe durch eine oszillierende Funktion mit bestimmter Amplitude und/oder Frequenz angeregt. Diese Funktion ist abhängig von den Vorgabewerten des Anwenders.

Tab. 4: Rohdaten und rheologische Messgrößen bei Oszillationsversuchen (vgl. [17] S.148)

	Vorgabe	Ergebnis
Rohdaten	Auslenkwinkel $\varphi(t)$ [<i>mrad</i>]	Drehmoment $M(t)$ [<i>mNm</i>] und Phasenverschiebungswinkel δ [°]
Rheologische Messgröße	Deformation $\gamma(t)$ [%]	Schubspannung $\tau(t)$ [<i>Pa</i>] und δ [°]
Rohdaten	Drehmoment $M(t)$ [<i>mNm</i>]	Auslenkwinkel $\varphi(t)$ [<i>mrad</i>] und δ [°]
Rheologische Messgröße	Schubspannung $\tau(t)$ [<i>Pa</i>]	Deformation $\gamma(t)$ [%] und δ [°]
Berechnung des komplexen Schubmoduls		$G^* = \tau(t)/\gamma(t)$

Oszillationsmessungen wurden das erste Mal Ende der dreißiger Jahre durchgeführt (vgl. nachfolgend [17] S.138ff). Damals wurde durch eine Zusammenschaltung von einer vorgespannten Feder, die harmonisch schwingt, und einer exzentrisch rotierenden Masse, die auf ein Blatt drückt, eine Krafteinwirkung, erzeugt. Die Deformationsamplitude wurde mit Hilfe eines optischen System bestimmt. Diese Methode wird auch „dynamisch-mechanische Analyse (DMA)“ genannt. Dazu liefert auch das

Zwei-Platten-Modell Abb. 2 wieder eine gute Erklärung. Hierbei wird nun die obere Platte durch ein Antriebsrad, welches exzentrisch mit der dieser verbunden ist, zur Oszillation gebracht. Die untere Platte ist unbeweglich. Durch die Bewegung des Antriebsrads wird die obere Platte mit der Fläche A durch eine Kraft F hin und her geschoben. Daraus ergibt sich eine Auslenkung s und ein Auslenkwinkel φ . Zudem sei erwähnt, dass alle Größen, sowohl ein positives, als auch negatives Vorzeichen haben können, begründet durch die oszillierende Bewegung. An dieser Stelle gelten wieder die selben Voraussetzungen, wie bereits in Abb. 2 erwähnt (Messprobe hat Wandhaftung und verformt sich homogen im Messspalt) (vgl. [17] S.138-139).

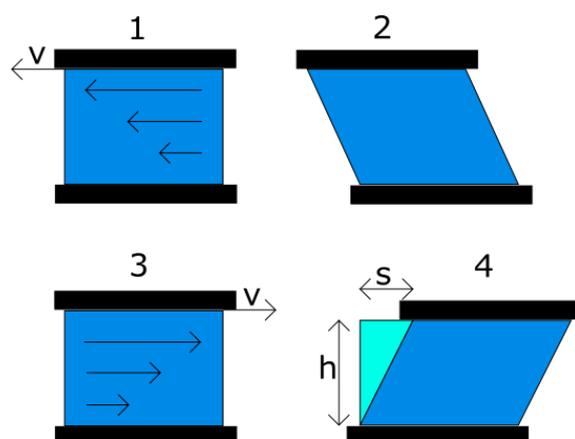


Abb. 18: Oszillationsmessung, anhand des Zwei-Platten Modells erklärt.

Die Messprobe wird nun vom Ausgangszustand (Abb. 18, Punkt 1) bis zu einer maximalen Deformation γ_{max} und Auslenkung s geschert (Punkt 2). Daraufhin setzt die Gegenbewegung ein und die Messprobe wird soweit geschert bis sie wieder (in Punkt 4) umgekehrt wird. Hierbei wird die Deformation durch eine Sinusfunktion beschrieben, die durch die Parameter Amplitude und Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$) definiert ist. Da nun die Auslenkung s zeitabhängig ist, ergibt sich für den zeitlichen Scherdeformationsverlauf:

$$\gamma = \frac{s(t)}{h} = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t). \quad (15)$$

Für die Schergeschwindigkeit ergibt sich dann als Ableitung der Scherdeformation eine um 90° verschobene Funktion

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \hat{\gamma} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t). \quad (16)$$

Die Messprobe liefert nun eine Schubspannungsantwortfunktion auf die Scherdeformation. Entsprechend dem Hookeschen (elastisch) und Newtonschen (viskos) Gesetz (Kap. III.3.1 und Kap. III.3.3) ergeben sich dann folgende Antwortfunktionen:

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma(t) = G' \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{elastisch} \quad (17)$$

Mit dem Elastizitätsmodul G' .

$$\tau(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \omega \cdot \hat{\gamma} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad \text{viskos} \quad (18)$$

Der Term $\eta \cdot \omega$ wird auch als Verlustmodul G'' bezeichnet. Ein viskoelastisches Material zeigt hingegen eine Kombination aus beiden Verhalten:

$$\tau(t) = G' \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \hat{\gamma} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad \text{viskoelastisch} \quad (19)$$

Folglich hat ein ideal-elastisches Fluid eine Antwortfunktion, die in Phase mit der Scherdeformation liegt. Bei einem ideal-viskosen Material hingegen ist diese um 90° phasenverschoben. Demzufolge hat ein viskoelastisches Material eine Phasenverschiebung δ , die zwischen 0° und 90° liegt. Diese Phasenverschiebung ist gegeben durch $\delta = \tan(G''/G')$. Sie ist ein Maß dafür, inwieweit welche Verhaltensweise einen Beitrag zum Gesamtverhalten hat. Grundsätzlich lässt sich folgendes beobachten:

Tab. 5: Deformations- bzw. Fließverhalten in Abhängigkeit der Phasenverschiebung δ ([17]).

idealviskoses Fließverhalten	Verhalten einer visko- elastischen Flüssigkeit	viskoelastisch Verhalten mit gleich- großen vis- kosen und elastischen Anteilen	Verhalten eines visko- elastischen Gels oder Festkörpers	ideal- elastisches Deformati- onsverhal- ten
$\delta = 90^\circ$	$90^\circ > \delta > 45^\circ$	$\delta = 45^\circ$	$45^\circ > \delta > 0^\circ$	$\delta = 0^\circ$
$\tan(\delta) \rightarrow \infty$	$\tan(\delta)$	$\tan(\delta) = 1$	$\tan(\delta) < 1$	$\tan(\delta) \rightarrow 0$
$(G' \rightarrow 0)$	$G'' > G'$	$G' = G''$	$G' > G''$	$(G'' \rightarrow 0)$

Allgemein lässt sich die Gleichung der Schubspannung auch wie folgt formulieren:

$$\tau(t) = |G^*| \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (20)$$

Mit dem Betrag $|G^*|$ des sogenannten komplexen Schubmoduls G^* . Dieses setzt sich aus dem realen, sich in Phase befindlichen, elastischen Anteil G' und dem imaginärem um 90° phasenverschoben Anteil G'' zusammen: $G^* = G' + iG''$. Der Speichermodul G' gilt als Maß für die gespeicherte Deformationsenergie während des Scherprozesses, also für das reversible elastische Verhalten. Dahingegen ist der Verlustmodul G'' ein Maß für die verlorene Deformationsenergie, also das irreversible, viskosen Verhalten. Die beiden Module G' und G'' sind keine Stoffkonstanten. Sie verändern sich offensichtlich mit der Amplitude und Frequenz der Deformationsfunk-

tion. Entsprechend lassen sich auch nur Versuche mit gleichen Vorgaben optimal miteinander vergleichen. Bei variabler Amplitude wird von einem „Amplituden-Sweep“, bei variabler Frequenz von „Frequenz-Sweep“ gesprochen (vgl.[17]).

IV.3.6.2.1 Amplitudentest (Amplituden-Sweep)

Bei einem Amplitudentest wird die Amplitude variiert und die Frequenz und Temperatur konstant gehalten (siehe Abb. 19). Bei Deformationsvorgabe ist also die Deformationsamplitude zeitlich variabel: $\hat{\gamma} = \hat{\gamma}(t)$. Bei Schubspannungsvorgabe ist hingegen die Schubspannungsamplitude zeitlich veränderlich: $\hat{\tau} = \hat{\tau}(t)$.

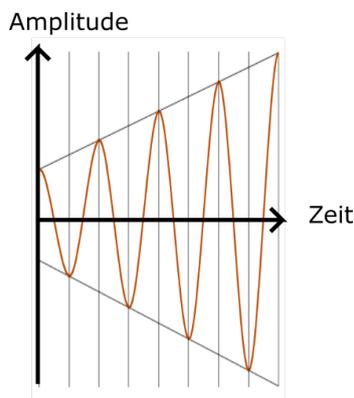


Abb. 19: Vorgabefunktion eines Amplitudentests mit Deformationsvorgabe.

Ein Amplitudentest wird hauptsächlich dazu ausgeführt, um die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs (LVE-Bereich) zu bestimmen. Solange eine Grenzdeformation γ_L nicht erreicht wurde, bleibt der Strukturcharakter der Messprobe erhalten und beiden Funktionen $G'(\gamma)$ und $G''(\gamma)$ weisen einen konstanten Plateauwert auf. Befindet sich die Messung stets im LVE-Bereich, so kann vom Gel-Charakter gesprochen werden, wenn der elastische Anteil über dem viskosen dominiert ($G' > G''$) und vom Flüssigkeitscharakter, wenn der viskose Anteil dominiert ($G'' > G'$).

IV.3.6.2.2 Frequenztest (Frequenz-Sweep)

Bei Frequenztests werden die Amplitude und Temperatur konstant gehalten und die Frequenz ist variabel (siehe Abb. 20).

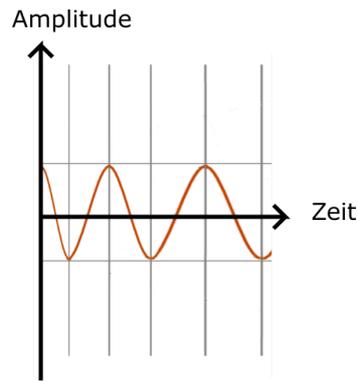


Abb. 20: Vorgabefunktion eines Frequenztests mit Deformationsvorgabe.

Solche Tests werden vor allem für die Betrachtung und Begutachtung des zeitlichen Deformationsverhalten durchgeführt, da die Frequenz dem Inverse der Zeit entspricht. Kurzzeit-Verhalten wird also durch hohe Frequenzen und Langzeit-Verhalten durch niedrige Frequenzen simuliert. Als Beispiel kann eine Silikonkugel dienen. Prallt diese auf den Boden auf, so springt sie wie ein Gummiball. Wird dieses Verhalten durch hohe Frequenzen simuliert, so würde $G' > G''$ gemessen werden. Würde die Silikonkugel einfach auf dem Tisch liegen gelassen, so fließt oder kriecht die Masse allmählich unter ihrem Eigengewicht in die Breite. Bei der Simulation mit niedrigen Frequenzen würde deshalb $G'' > G'$ gemessen werden.

IV.3.7 Mögliche Fehlerquellen

Die Anwendung des für alle zu Grunde liegenden Zwei-Platten-Modells (Abb. 2) und damit einhergehende Auswertung der Messdaten hängt von der bereits in Kap. III.3 erwähnten Bedingung der laminaren Strömungsverhältnisse ab. Herrschen laminare Schichtströmungen in einem System so ergeben sich bedeutende Vereinfachungen für die Berechnung (mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichung), sodass selbst Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten einfache Lösungen haben. Somit kann das Zwei-Platten-Modell angewendet werden. Bei turbulenten Strömungsbedingungen kann das System wesentlich weniger vereinfacht werden und die Berechnung gestaltet sich damit deutlich schwieriger. Um die Art der Strömung zu bestimmen wurde in der Strömungslehre durch den Physiker Osborne Reynolds eine Maßzahl, die nach ihm benannte Reynoldszahl, eingeführt. Sie gibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften $R_E \sim \frac{v_m}{\nu}$ (mit v_m als mittlere Strömungsgeschwindigkeit und ν als kinematische Viskosität) an. Geradlinige, schichtenförmige Teilchenbahnen, d.h. laminare Strömungsverläufe, sind unterhalb einer kritischen, systemabhängigen Reynolds-Zahl beobachtbar. Schaut man sich eine an einem Punkt eingefärbte Flüssigkeit an (vgl. Abb. 21), so bildet sich ein feiner Faden aus, der sich nur durch den geringen Einfluss der molekularen Diffusion minimal erweitert. Wird diese kritische Reynolds-Zahl überschritten, so wird die Strömung zunehmend interstationär, d.h. der Faden

schaukelt hin und her und erweitert sich mehr als durch die molekulare Diffusion erwartet.

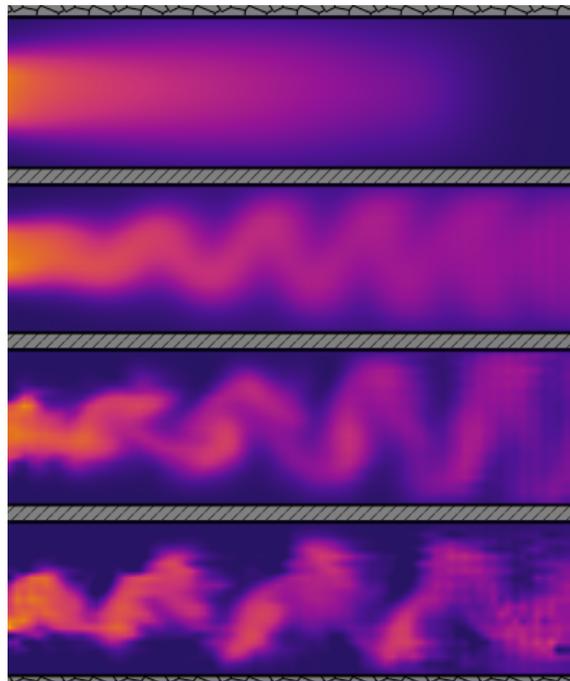


Abb. 21: Simulation eines Strömungsprofils mit ansteigender Strömungsgeschwindigkeit von oben (laminar) nach unten (turbulent).⁸

Der Farbfaden vermischt sich schon kurz nach dem Einfärbungspunkt mit der Flüssigkeit. Die starke molekulare Diffusion ist ein Zeichen für turbulente Strömungsverläufe, zu denen unter anderem auch Wirbelbildung und Interstationerität zählen. Häufig entstehen turbulente Strömungen infolge von Reibung, Hindernissen oder erhöhten Geschwindigkeiten im Fluidstrom (vgl. [24] S. 188-219). Treten also turbulente Strömungen während einer Messung auf, so führt dieses zu ungenauen Messwerten.

Ein weiterer Fehler tritt insbesondere bei viskoelastischen Materialien (Kap. III.3.4) auf. Neben den Schubspannungen werden auch Normalspannungen durch die Scherbelastung induziert. Sie sind zumeist für die verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich. Unter Betrachtung des Zwei-Platten-Modells wirkt die jeweilige Schubspannung τ parallel zu den Platten (bei Abb. 2 in x-Richtung). Die anderen Komponenten des Spannungstensors (Abb. 1), insbesondere die Flächennormale (beim Zwei-Platten-Modell: in y-Richtung) der Flüssigkeitsschicht, werden meistens nicht berücksichtigt, da sie im Verhältnis zur Schubspannung τ marginal klein sind. Als einfaches Beispiel kann ein Parallelogramm in die Form eines Rechtecks überführt werden. Dabei kommt es zu einer Dehnung in Richtung der Scherbelastung, aber auch zu einer Stauchung in Richtung des Deformationsgradienten. Normalspannungen können zu Effekten führen, die nicht dem von Newtonschen Fluiden entspre-

⁸Erstellt mit folgender Simulationssoftware:[23]

chen. Auswirkungen sind zum Beispiel durch den Weissenberg-Effekt beschrieben. Wird ein rotierender Stab in eine newtonsche Flüssigkeit getaucht, so bildet sich bei hohen Drehzahlen bedingt durch die wirkenden Radialkräfte eine Absenkung des Flüssigkeitsspiegel zum rotierenden Stab hin aus. Wird stattdessen ein viskoelastisches newtonsches Fluid verwendet, so kommt es zu Normalspannungen, wodurch eine resultierende Kraft in Richtung (entgegen der Radialkräfte) der Rotationsachse hervorgerufen wird. Es bildet sich also eine Anhäufung des Flüssigkeitsspiegels in Richtung der Rotationsachse. Dieser Effekt des Kletterns wird als Weissenberg-Effekt bezeichnet. Aus dem Alltag ist dieses Verhalten insbesondere vom Hefeteig bekannt. Im Rheometer ist diesen an den sich bildenden Schlieren am Scherrspalt erkennbar (vgl. [17] S. 109-110, [16]).

V Verwendete Materialien und Methoden

In dem nachfolgenden Kapitel werden zunächst die Proben und deren Präparation erläutert. Danach werden die verwendeten Messgeräte und Softwarelösungen kurz beschrieben.

V.1 Proben und Präparation

Als Messproben dienten verschieden Öldispersionen auf Basis des Grundöls NEXBASE[®] 3043 ([25]), welches von Evonik Resource Efficiency GmbH zu Verfügung gestellt wurde. Die Nanopartikel basieren auf Titandioxid (TiO_2) und wurden ebenfalls von Evonik Resource Efficiency GmbH zu Verfügung gestellt. Zunächst wurde nur eine Sorte der Nanopartikel, die sich zu den anderen in Ihrer Größe und Nachbearbeitung unterscheiden, verwendet worden. Verwendet wurde ausschließlich die Art: „Aeroxide[®] NKT90“, da diese die erfolversprechendsten Ergebnisse bezüglich der Verbesserung vom Reibung und Verschleiß liefern. Ihre Benetzungsfläche liegt bei $62,5 \pm 12,5$ und der pH-Wert liegt zwischen 3 und 4 [26].

Außerdem wurden verschiedene andere Additive, beispielsweise zur Stabilisierung, hinzugefügt und auch einzeln vermessen. Zusätzlich dazu wurde ebenfalls eine „vorgefertigte Dispersion“ von Evonik Resource Efficiency GmbH Bereit gestellt, welche nachfolgend mit „VP-Disp. MO470X“ bezeichnet wird.

Tab. 6: Die verwendeten Additive.

Verwendete Additive	Beschreibung	Hersteller
Oleylamin (cis-1-Amino-9-octadecene)	Ungesättigtes Fettamin, technisch, 70 %	Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri, USA
Pluronic [®] RPE 2520	100 %, aktives nichtionisches Tensid	BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, Deutschland
Hordaphos (Hostaphat) 1306	Dispergiermittel	Clariant AG, Muttenz, Schweiz
Irganox [®] L67	Antioxidant	BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, Deutschland
Estisol 242	Dispergiermittel	Dow-Chemical, Midland, Michigan, USA
Pluronic [®] PE3100		BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, Deutschland
Silane (Isobutyltrimethoxysilane)	97%, Silane	abcr GmbH, Kalsruhe, Deutschland

Alle Messproben wurden auf die gleiche Weise präpariert. Dazu wurde jeweils zunächst mindestens 40ml NEXBASE[®] 3043 als Basis verwendet. Dann wurde jeweils die passende Gewichtsmenge an Nanopartikeln mit Hilfe der Waage (Mettler Analytical Balance AE 240) abgewogen und der Basis hinzugefügt. Die folgenden Konzentrationen sind also stets in Gewichtsprozent angegeben. Diese Arbeiten wurden aus Sicherheitsgründen unter dem Abzug gemacht. Nachfolgend wurde die Dispersion verschlossen, geschüttelt und anschließend je nach Volumenmenge der Dispersion eine gewisse Zeit (bei 40 ml ca. 40 s-60 s) mit Hilfe einer Ultraschallhomogenisator möglichst vollständig dispergiert. Dazu wurde der SONOPULS HD 3200 (Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) mit einer Ultraschalleistung von $P_{HF} = 200 W$ in Kombination mit der Sonotrode VS 70 T verwendet. Zuletzt wurde je nach Gebrauch noch das Additive mit Hilfe einer Kolbenhubpipette, kurz KHP, der Dispersion hinzugefügt und durch einen Magnetrührer (Heidolph MR 3001) vermischt.

Nachfolgend werden die gewählten Messgeräte und die Auswertungssoftware kurz beschrieben. Meist muss anhand einer Vielzahl von Kriterien das geeignete Viskosimeter ausgesucht werden: Welche und wie viele Messungen sollen durchgeführt werden? Welche Proben sollen vermessen werden? Die Wahl wurde nach die folgenden Anforderungen getroffen. Wichtig ist die Möglichkeiten, dass Messgerät Temperatur gesteuert zu betreiben und zudem ist durch vorige Arbeiten (siehe Kap. II) bekannt, dass die Messproben scherratenabhängiges Verhalten aufzeigen können. Zusätzlich dazu soll das rheologische Modell der niederviskosen Dispersionen bestimmt werden. Deshalb fiel die Wahl auf das Rotationsrheometer mit dem Kegel/Platte-MS, da dieses die Anforderungen von Dispersionen am besten erfüllt, beispielsweise die stabilsten Scherbedingungen liefert. Darüber hinaus wurde ein Kugelfallviskosimeter für erste Messungen benutzt, um einen groben Überblick über den Viskositätsbereich zu erlangen.

V.2 Kugelfallviskosimeter

Zunächst wurde die dynamische Viskosität ν der verwendeten Öldispersionen mit Hilfe des HAAKE Kugelfallviskosimeter TYP C (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA) vermessen. Aufgebaut ist dieses aus einem fest verschließbaren Glaszylinder, in dessen inneren eine Probenmenge von ca. 45 cm³ hinein gefüllt werden kann. Durch den darum befindlichen äußeren Zylinder strömt eine Kühl- bzw. Heizflüssigkeit (in diesem Fall Wasser) zur Temperierung. Dies wurde durch ein Thermostat garantiert. Die Berechnung der dynamischen Viskosität erfolgt standardisiert nach Kap. IV.2.

V.3 Rheometer

Genauere rheologische Messungen lassen sich mit einem Rheometer durchführen. Dazu wurde das Physica MCR 101-0 SN875912 von Anton Paar Germany GmbH (Ostfildern, Deutschland) mit dem MS „CP25-1-33979“⁹ und der Platte mit gleichzeitiger Kühl und Heizfunktion auf Basis eines Peltier-Elements (Kap. IV.3.4) Peltiertemperatureinheit P-PTD200/62-81441686. Der Versuchsaufbau wurde mit Hilfe eines Computer und der Software Rheoplus[®] v.3.40 (von Anton Paar Germany GmbH) bedient. Dieser Messaufbau wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie III von Prof. Dr. Thomas Hellweg zur Verfügung gestellt.

V.4 Auswertungssoftware

Zur Auswertung wurde die Software OriginLab 2016 von OriginLab verwendet.

⁹Kegel-Platte-MS mit dem Durchmesser $d = 24,979 \text{ mm}$, dem Winkel von $1,001^\circ$ und der Kegelspitzenabnahme von $48 \mu\text{m}$, siehe Anhang

VI Ergebnisse und Diskussion

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse nach den unterschiedlichen Methoden sortiert, präsentiert und diskutiert.

VI.1 Messungen mit dem Kugelfallviskosimeter

Zunächst wurden zum Überblick einige Messung mit dem Basisöl NEXBASE[®] 3043 und einem im Handel erhältlichen Motorenöl Shell Helix Ultra mit der Spezifikation 5W-30 mit Hilfe des Kugelfallviskosimeters (Kap. V.2) durchgeführt. Dazu wurde die jeweilige Messprobe in den Zylinder eingefüllt und die Messkugel hinzugefügt. Beim Verschließen muss auf die Vermeidung von Luft einschüsse geachtet werden. Ein Kugelfallviskosimeter kann jeweils nur einen Messpunkt bei einer konstanten Temperatur aufnehmen. Jeder wurde mindestens fünf Mal vermessen und gemittelt. Zunächst wurde dazu die Dichte bestimmt, um daraus die folgende Temperatur-Viskositätskurve zu erhalten. Für die Dichten ergaben sich die Berechnungsformeln (linearer Ansatz) zu:

$$\rho = -0,00064 \cdot T + 0,84583 \quad \text{mit } T \text{ in } C^{\circ} \text{ für NEXBASE}^{\text{®}} \text{ 3043} \quad (21)$$

$$\rho = -0,00064 \cdot T + 0,85193 \quad \text{für Shell Ultra Helix 5W-30} \quad (22)$$

Daraus ergibt sich das Viskositäts-Temperatur-Diagramm:

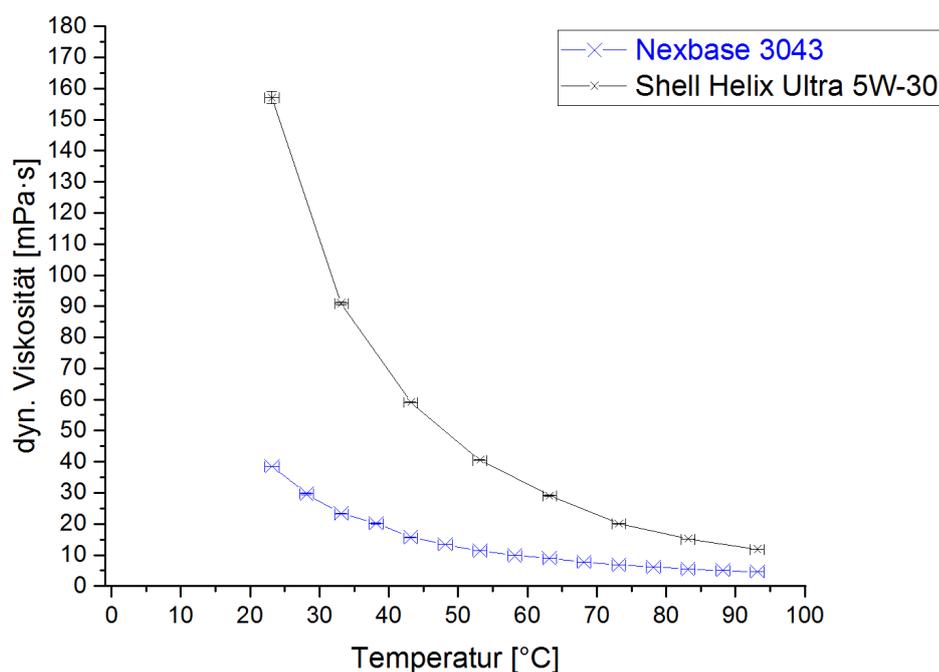


Abb. 22: Viskositätsmessungen von NEXBASE[®] 3043 und einem Motorenöl mit Hilfe des Kugelfallviskosimeters.

Hierbei fällt auf, dass das Grundöl NEXBASE[®] 3043 im reinen Zustand schon einen wesentlich höheren VI-Index (Kap. IV.3.6.1.1) besitzt als ein auf Motoren abgestimmtes Öl von Shell (erkennbar in Abb. 22 durch den wesentlich geringen Abfall bei steigender Temperatur) Darüber hinaus wurde durch die Messung mit dem Kugelfallviskosimeter die Herstellerangabe für eine kinematische Viskosität bei 40°C mit einer Abweichung von 4.5% nachgewiesen.

VI.1.1 Messungen mit dem Rheometer

Wie in vorigen Arbeiten gezeigt (siehe Kap. II) kann die Additivierung des Grundöls mit Nanopartikel für ein komplexes rheologisches Verhalten sorgen. Somit wären die Messungen mit einem Kugelfallviskosimeter nutzlos. Deshalb wurden alle weiteren Messungen mit Hilfe des Rheometers Physica MCR 101-0 SN875912 von Anton Paar Germany GmbH Kap. V.3 durchgeführt.

Zunächst wurden einige Rotationsversuche mit Scherratenvorgabe (CSR-Tests) vollführt.

VI.1.1.1 CSR-Tests mit konstanter Temperatur und variabler Scherrate

Begonnen wurde mit einer einfachen Kontrollmessung, um die statistische Abweichung bei mehreren Messungen zu charakterisieren. Als Messprofil diente eine Messreihe mit zwanzig Messwerten über den bekannten Scherratenbereich von $\dot{\gamma} = 10$ bis

2500 1/s. Vermessen wurden die Proben des puren Grundöls NEXBASE[®] 3043 und einer vorbereitete Dispersion (Präparation vgl. Kap. V.1), bestehend aus dem Grundöl und 1% von Evonik Resource Efficiency GmbH vorgefertigter Dispersion, unter anderem mit Titandioxid-Nanopartikeln (NKT90). Dabei ergaben sich die Standardabweichungen in den jeweiligen Scherratenbereiche zu:

Tab. 7: Standardabweichung der Messungen mit dem Rheometer.

Scherratenbereich [1/s]	Standardabweichung der Viskosität [mPa · s]
10-50	0,5
50-500	0,4
500-2500	0,4

Auch die absoluten Werte stimmten in etwa mit den Messungen vom Kugelfallviskosimeter (Kap. VI.1) und den Herstellerangaben überein.

Bei allen nachfolgenden Messungen wurde ein gleichbleibendes Messprofil benutzt. Dabei wurde jeweils ein Scherratenbereich von $\dot{\gamma} = 10$ bis 2500 1/s mit 10-200 Messwerten (logarithmisch abgestuft über diesen Bereich) durchgemessen. Der Messwert wurde aus einem Wertebereich gemittelt, der sich über ein Zeitintervall von 40 s bis 5 s logarithmisch herunter stuft (im Scherratenbereich von 10 bis 50 1/s) und konstant 5 s im Scherratenbereich 50 bis 2500 1/s, erstreckt. Jede Messwertreihe bzw. Probe wurde bei einer Temperatur von 20°C mindestens dreimal vermessen. Auf der x-Achse wird die Scherrate in [1/s] und auf der y-Achse die dynamische Viskosität in [mPa · s] aufgetragen. Wird nachfolgend von einer Viskosität gesprochen und nicht näher erläutert, so ist stets die dynamische Viskosität gemeint. Außerdem sind beide Diagramm-Achsen logarithmisch abgestuft.

Als erste Messreihe wurde das Basisöl NEXBASE[®] 3043 und Dispersionen ausschließlich mit verschiedenen Konzentration an TiO_2 -Partikel (NKT90) vermessen. Dabei ergab sich folgendes Viskositäts-Scherratendiagramm:

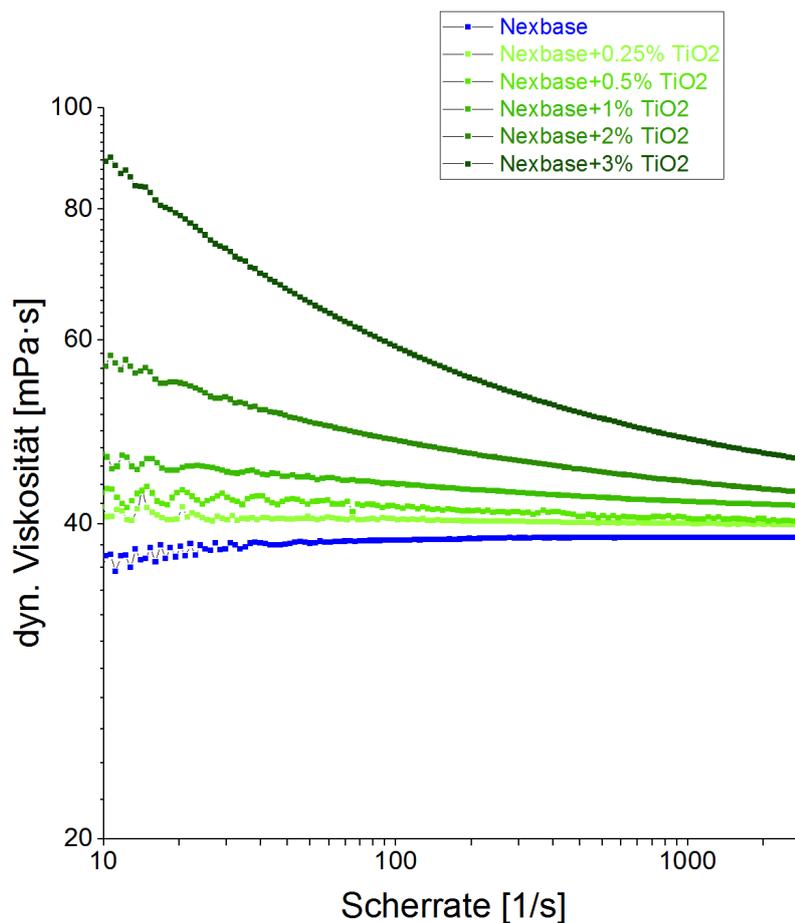


Abb. 23: CSR-Messungen von NEXBASE[®] 3043 und TiO_2 -Partikelsuspensionen.

Bei einer ersten qualitativen Beobachtung fällt augenscheinlich auf, dass unser Grundöl NEXBASE[®] 3043 einen scherratenunabhängigen Viskositätswert aufweist und somit ein Newtonsches Fluid ist. Die Beigabe von den Nanopartikel führt dazu, dass unsere Dispersion ein komplexeres Fließverhalten zeigt. Dabei hängt die Scherverdünnung von der Konzentration der Partikel ab. Dieses Phänomen ist von Partikeldispersionen bekannt und nimmt ab einer Konzentration von größer als 0,25% stark zu (siehe dazu [27]). Bei einer quantitativen Auswertung zeigt sich, dass unsere Viskositätskurve und die dafür gemessenen Fließkurven (Schubspannung-Scherraten-Diagramm) sehr gut zu dem mathematischen Modell von Herschel-Bulkley (Glg. 12) passen (siehe Abb. 24).

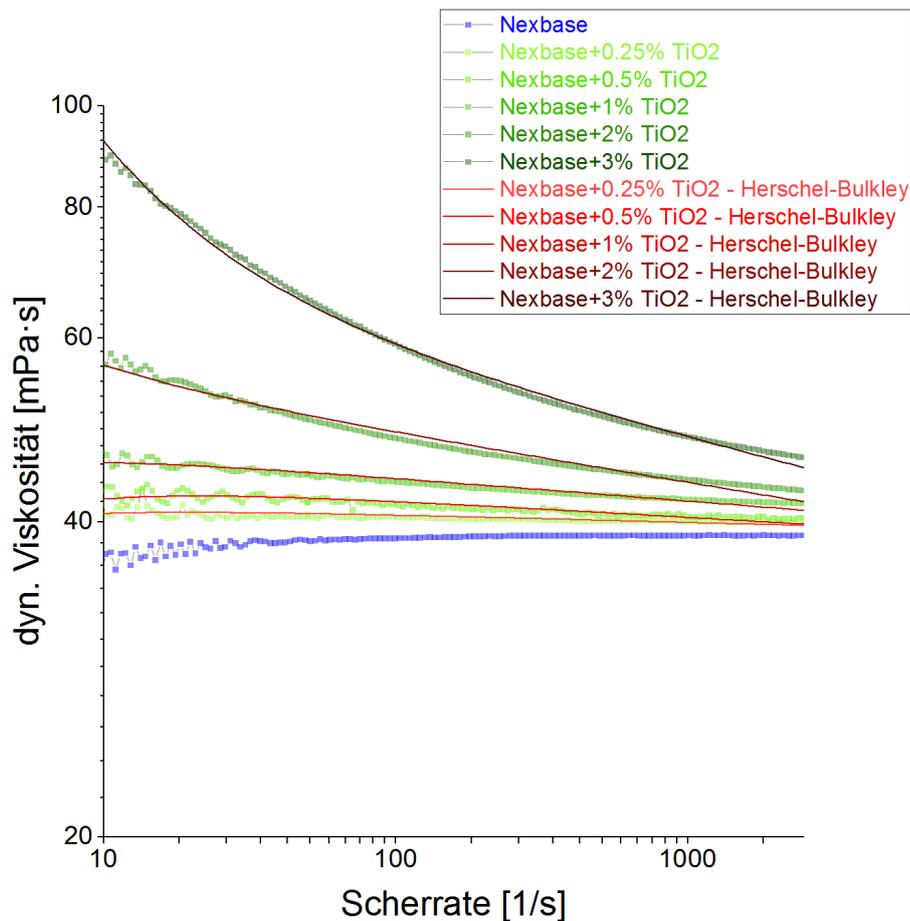


Abb. 24: Abb. 23 überlagert mit den gefitteten Funktionen nach Herschel-Bulkley.

Darüber hinaus wurde die Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration untersucht. Bei einer konstanten Temperatur von 20° und einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 50$ $1/s$ stimmen die gemessenen Werte mit den Modellen von M. Kole (Tab. 1, 2. Zeile, vgl. [12]) überein, wobei das Modell nach W. Duangthongsuk (Tab. 1, 1. Zeile, vgl. [11]) noch eine deutlich bessere mathematische Beschreibung der Messwerte anbietet.

$$\text{Nach Kole} \rightarrow \eta_r = 0,98 \cdot \exp(0,17 \cdot \varphi) \quad (23)$$

$$\text{Nach Duangthongsuk} \rightarrow \eta_r = 1 + 0,087\varphi + 0,046\varphi^2 \quad (24)$$

Das Standardmodell nach Einstein ($\eta_r = 1 + 2,5\varphi$) versagt.

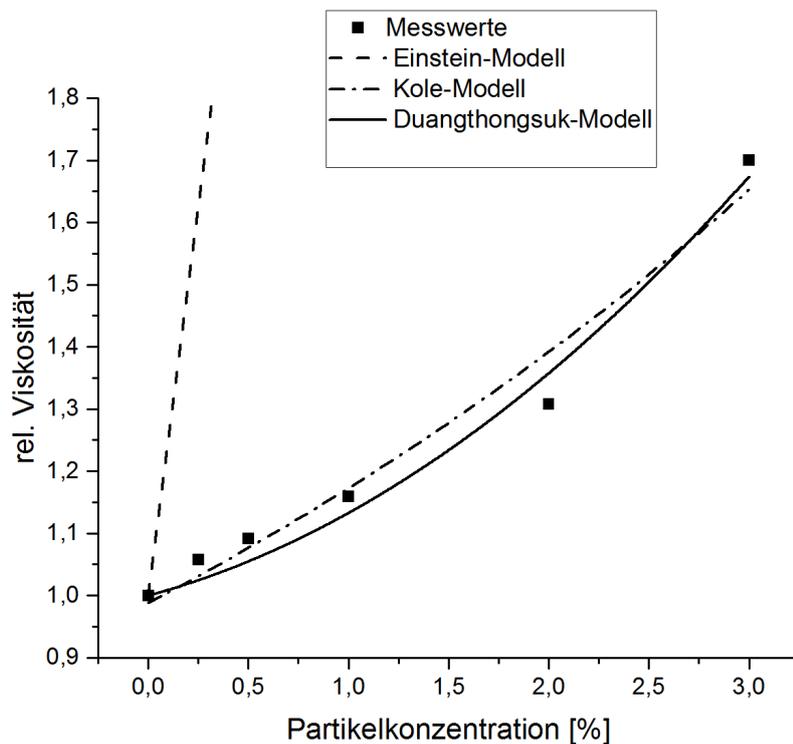


Abb. 25: Die relative Viskosität (bzgl. des Basisfluids NEXBASE[®] 3043) in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration.

Da „[e]ine Additivierung mit einem Massenanteil von 1% TiO_2 -Nanopartikel [... den Reibwert] um den Faktor sieben reduziert und gleichzeitig einen besseren Schutz vor Verschleiß als das nicht additivierte Grundöl bietet“[4], wurde nachfolgend das Basisöl mit 1% TiO_2 -Nanopartikeln (Aeroxide[®] NKT90) zusätzlich mit verschiedenen Additiven vermessen (siehe Kap. V.1). Dabei ergaben sich nach den selbigen Messprofileinstellungen wie zuvor folgende Viskositätskurven:

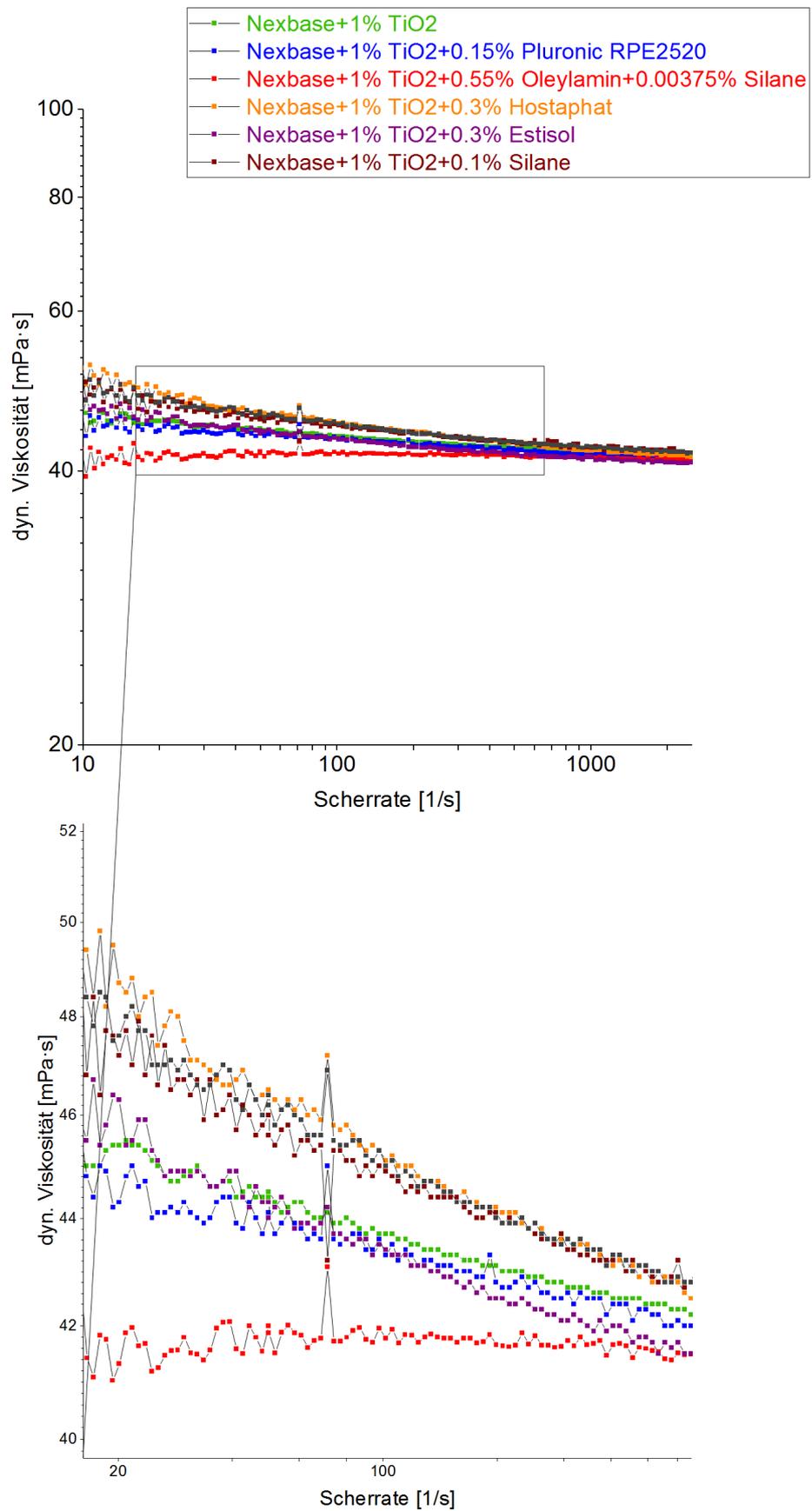


Abb. 26: CSR-Messungen von 1% TiO_2 -haltiger Partikelsuspensionen mit zusätzlichen Additiven.¹⁰

Die Additive Estisol 242 und Pluronic RPE2520 haben offensichtlich kaum bis gar keine Wirkung auf das Viskositätsverhalten der Dispersion. Hingegen erhöht die Beimischung von Irganox L67, Silanen und Hostaphat 1306 die Viskosität. Begründet liegt die allgemeine Vergrößerung des Fließwiderstandes in der Molekülstruktur. Die komplexen Molekülketten verzahnen und verkanten sich und erhöhen damit die Viskosität. Das Additiv Oleylamin hat dahingegen eine besondere Wirkung auf das rheologische Verhalten der Dispersion. Es sorgt für die Verminderung des komplexen (scherverdünnenden) Fließverhalten und damit für konstante Bedingungen über den gesamten gemessenen Scherratenbereich. Aus diesem Grund wurden zunächst die reinen Additive auf ihr Scherverhalten vermessen. Hierbei wurden die Alltagsstoffe Ketchup und Handcreme (typische Vertreter des scherverdünnenden Fließverhaltens) hinzugefügt, um einen Vergleichswert zu haben:

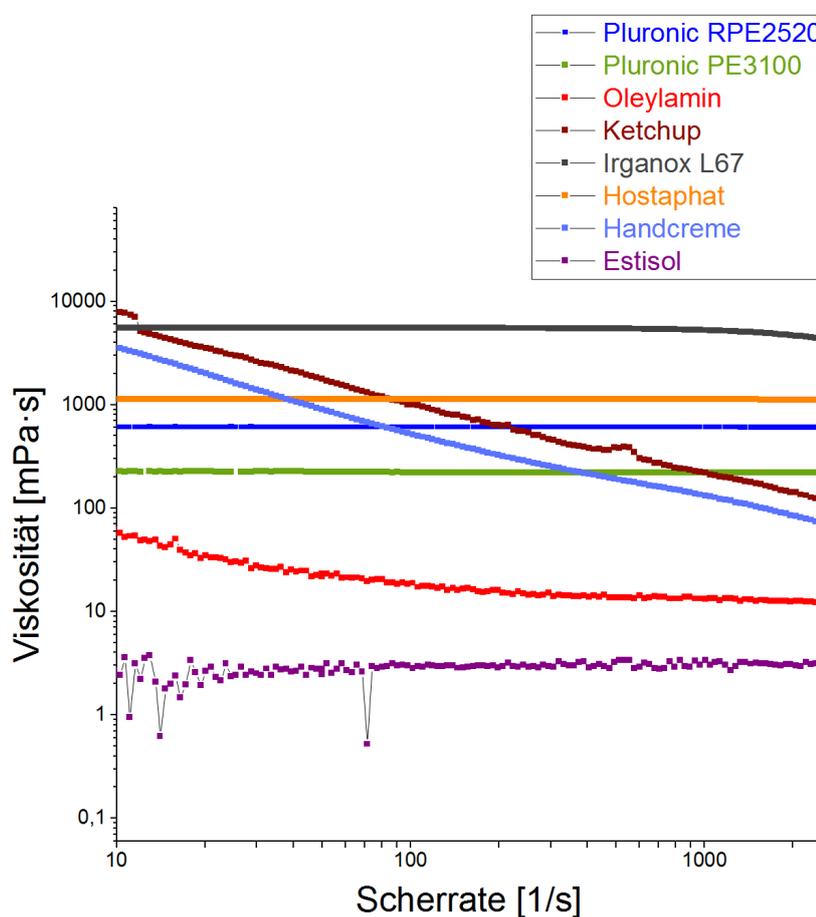


Abb. 27: CSR-Messungen der „reinen“ Additive.

Oleylamin im reinen Zustand weist somit ebenfalls (wie Ketchup) ein scherverdünnendes Fließverhalten auf. Die Viskosität fällt um ca. 83 % über den gesamten

¹⁰Die Peaks bei einer Scherrate von etwas 70 1/s sind Messgerät bedingte Fehler.

gemessenen Scherratenbereich ab. Die anderen Additive sind newtonsche Fluide, einzig das Antioxidant Irganox L67 zeigt bei hohen Scherraten (ca. ab 2000 1/s) auch eine Scherverdünnung auf, welches an der Strukturzerstörung der kettenartigen Moleküle liegt. Nachfolgend wurden zur genaueren Untersuchung die Additive in derselben Konzentration wie zuvor (siehe Abb. 26) mit dem Basisöl NEXBASE® 3043 ohne Partikel vermessen:

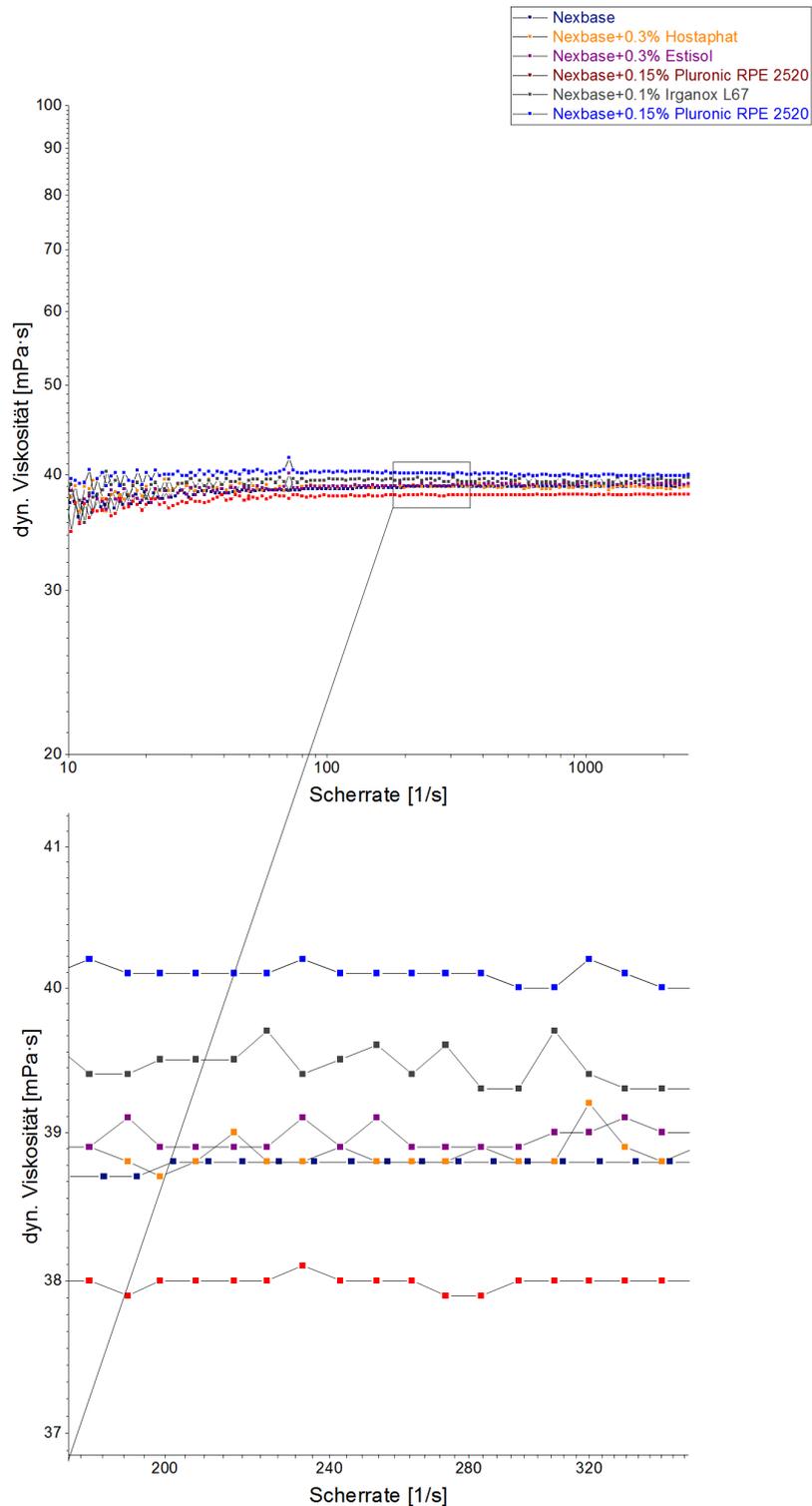


Abb. 28: CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den Additiven.

Dabei fällt auf, dass im Rahmen des statistischen Fehlers Tab. 7 kaum ein Einfluss auf das Fließverhalten des Grundöls durch die Additive ausgeübt wird. Einzig eine leichte Minimierung bzw. Erhöhung ist erkennbar (in Abb. 28 unten). Interessant ist,

dass auch Oleylamin, welches im reinen Zustand ein scherverdünnendes Verhalten aufweist (Abb. 27), das newtonsche Fließverhalten vom Grundöl nicht beeinflusst. Aus diesem Grund wurde daraufhin die Wirkung vom Additiv Oleylamin näher untersucht und dazu zunächst die Konzentration des Oleylamins im Grundöl variiert. Danach wurde eine Messreihe mit verschiedenen Konzentrationen an Nanopartikeln (Aeroxide[®] NKT90) und Oleylamin vermessen.

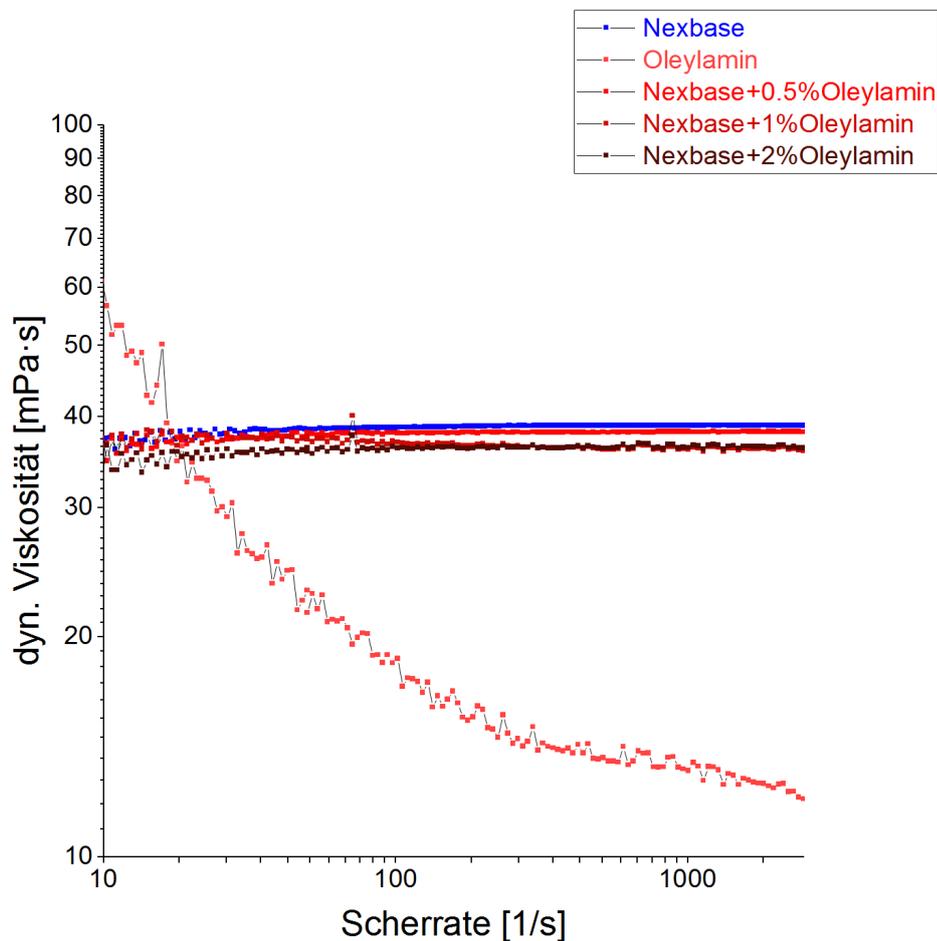


Abb. 29: CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den verschiedenen Konzentrationen an Oleylamin.

Hierbei lässt sich beobachten, dass eine Beimischung des Additivs Oleylamins zum Basisöl mit erhöhter Konzentration zum Absinken des Viskositätswertes führt. Wir erhalten eine durchschnittliche Verminderung von 2-8% des Viskositätswertes bezogen auf das Grundöl. Wird nun die Partikelkonzentration beigemischt und variiert, ergibt sich folgendes Diagramm:

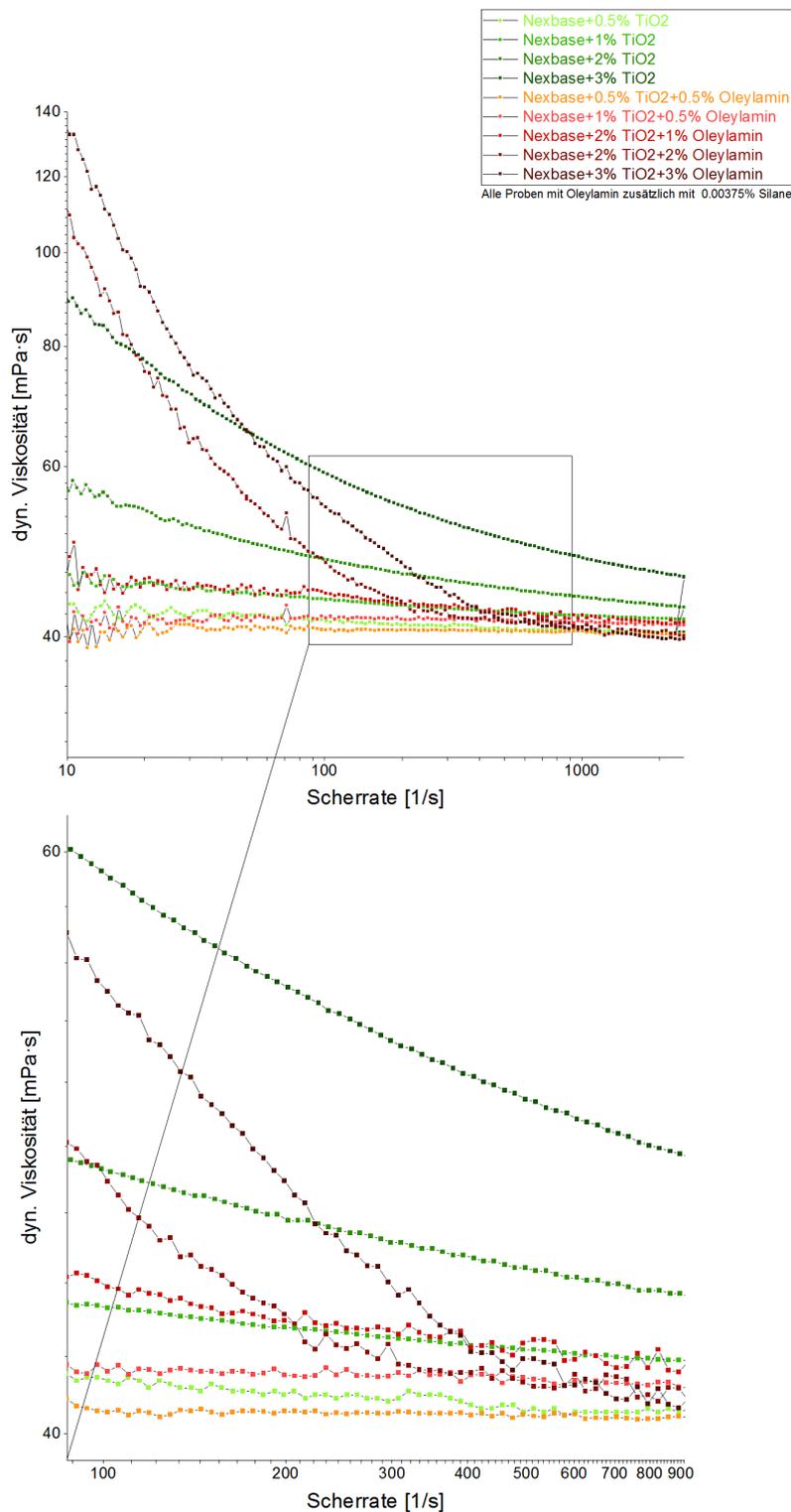


Abb. 30: CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den verschiedenen Konzentrationen an Nanopartikeln und Oleylamin.

In diesem Diagramm lassen sich die beiden zuvor erwähnten Effekte von der Hinzugabe des Oleylamins beobachten: Bei einer Nanopartikelkonzentration von 0,5% führt die Additivierung mit 0,5% Oleylamin zur reinen Absenkung des Viskositätswertes,

d.h. die Probe wird „fluid“. Durch die Verdoppelung der Nanopartikelkonzentration kommt es ohne Oleylamin zum scherverdünnenden Fließverhalten. Wird nun 0,5% davon beigemischt, so wirkt es der Scherverdünnung entgegen und die Probe verhält sich wie ein newtonsches Fluid.¹¹ Nach erneuter Verdoppelung der Partikelkonzentration (auf 2%) wird auch die doppelte Konzentration an Oleylamin (1%) benötigt, um einen STR-Effekt zu sehen. Eine mögliche Ursache für den STR-Effekt könnte die Verminderung der Wechselwirkung der Partikel untereinander sein. Sobald die Konzentration des Oleylamin jedoch zu hoch wird (2-3% bei 2-3% Partikeln), kehrt sich der Effekt um und die Scherverdünnung wird verstärkt. Dennoch weisen diese Proben mit hohem Oleylaminanteil bei höheren Scherraten (ca. 500 1/s) ein fast newtonsches Fließverhalten auf und sind „fluid“. Dieser beobachtbare Effekt könnte auf eine Art Sättigung an Oleylamin in der Dispersion zurückzuführen sein. Als letzte Messreihe für die CSR-Messungen wurde eine „vorgefertigte“ Dispersion mit 10% Partikeln (von Evonik Resource Efficiency GmbH zu Verfügung gestellt) vermessen.

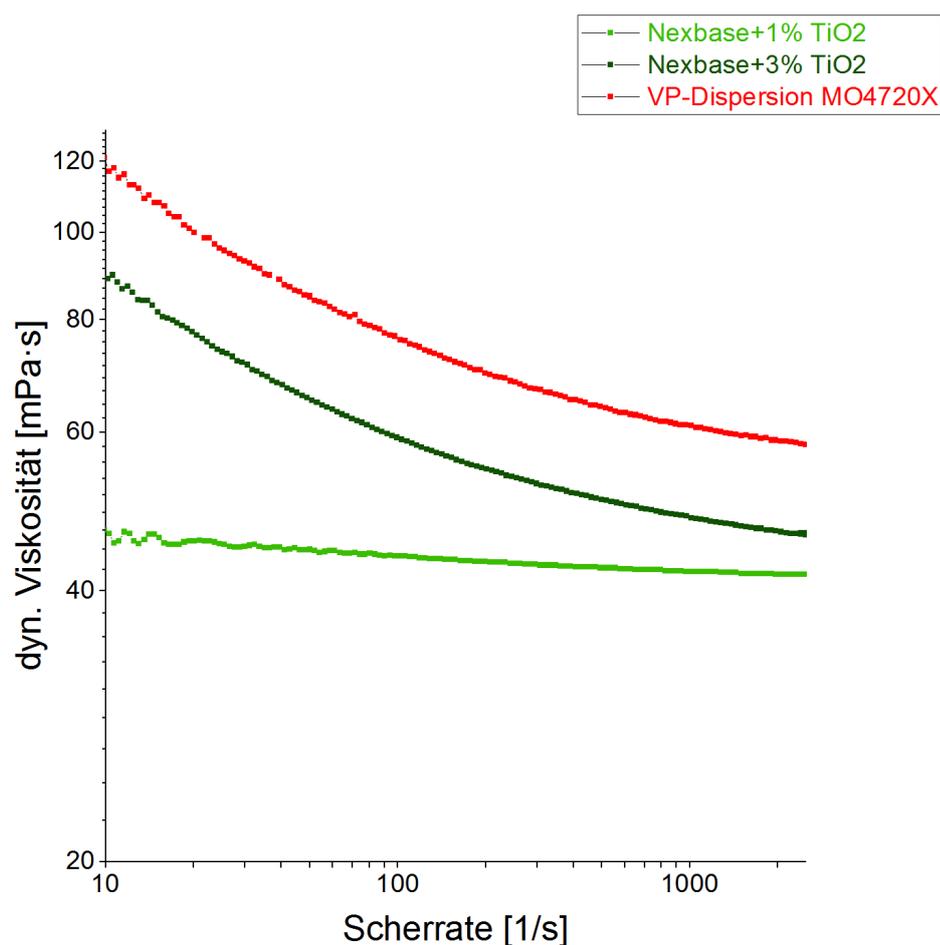


Abb. 31: CSR-Messungen einer „vorgefertigten“ Dispersion mit 10% Partikeln.

¹¹Dieser Effekt wird nachfolgend STR-Effekt (*shear-thinning-reduction effect*) genannt.

Auch die „vorgefertigte“ Dispersion zeigt scherverdünnendes Verhalten (siehe Abb. 31). Sie verändert über den gemessenen Scherratenbereich ihre Viskosität um ca. 45%. Die „VP-Dispersion MO4720X“ weist eine höhere Viskosität auf als die Dispersionen mit 3% Nanopartikel. Zurückzuführen ist dieses auf die höhere Konzentration an Partikeln. Jedoch scheint ein Partikelmaximum erreicht worden zu sein, sodass die Scherverdünnung nicht größer wird (siehe dazu den identischen Verlauf der beiden Kurven in rot und dunkelgrün in Abb. 31). Abschließend wurde diese Dispersion mit einem abgewandelten Messprofil bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Hier wurden jeweils zehn Messpunkte über eine Messpunktdauer von 20 Sekunden wiederum über den Scherratenbereich von $\dot{\gamma} = 10 \text{ 1/s}$ bis 2500 1/s aufgenommen. Dabei ergab sich folgendes Diagramm:

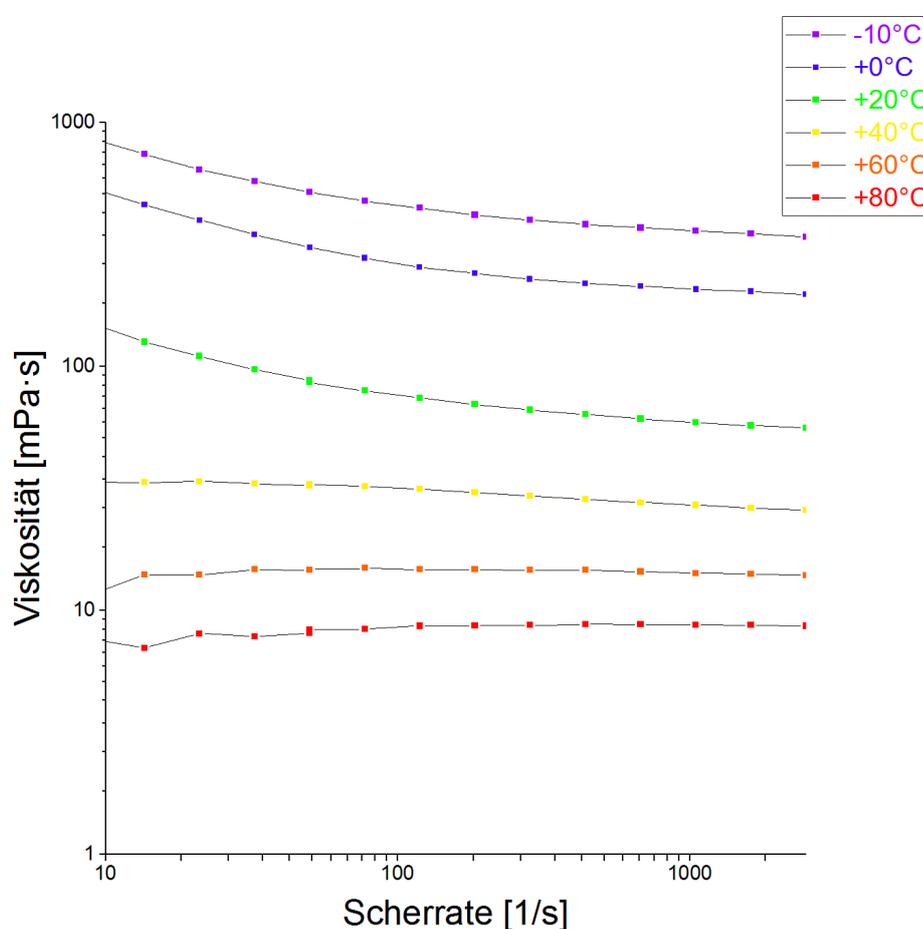


Abb. 32: CSR-Messungen einer „vorgefertigten“ Dispersion mit 10% Partikeln über verschiedene Temperaturen.

In dem Temperaturbereich von -10°C bis $+40^{\circ}\text{C}$ liegt die Absenkung des Viskositätswert durch die Scherverdünnung bei etwa 60% erst ab $+60^{\circ}\text{C}$ sinkt die relative Abnahme auf ca. 20 %, bis die Messprobe bei $+80^{\circ}\text{C}$ ein newtonsches Fließverhalten aufweist. Die Temperatur wirkt also dem Effekt der Scherverdünnung entgegen.

VI.1.1.2 CSR-Test mit konstanter Scherrate und variabler Temperatur

Das rheologische Verhalten einer Messprobe ist unter anderem auch temperaturabhängig, somit wurde nachfolgend das Temperaturverhalten untersucht. Dazu wurde in einem Temperaturbereich von 0°C bis $+90^{\circ}\text{C}$ die Probe unter einer konstanten Scherrate von $\dot{\gamma} = 50 \text{ 1/s}$ vermessen. Dieser Temperaturbereich wurde vor dem Hintergrund einer typischen Motorentemperatur im Betrieb (in etwa $+90^{\circ}\text{C}$) ausgewählt. Pro Grad wurde ein Messpunkt mit einer Messdauer von fünf Sekunden aufgenommen. Als erste Messreihe wurde das Basisöl NEXBASE[®] 3043 und Dispersionen ausschließlich mit verschiedenen Konzentration an TiO_2 -Partikel (NKT90) vermessen.

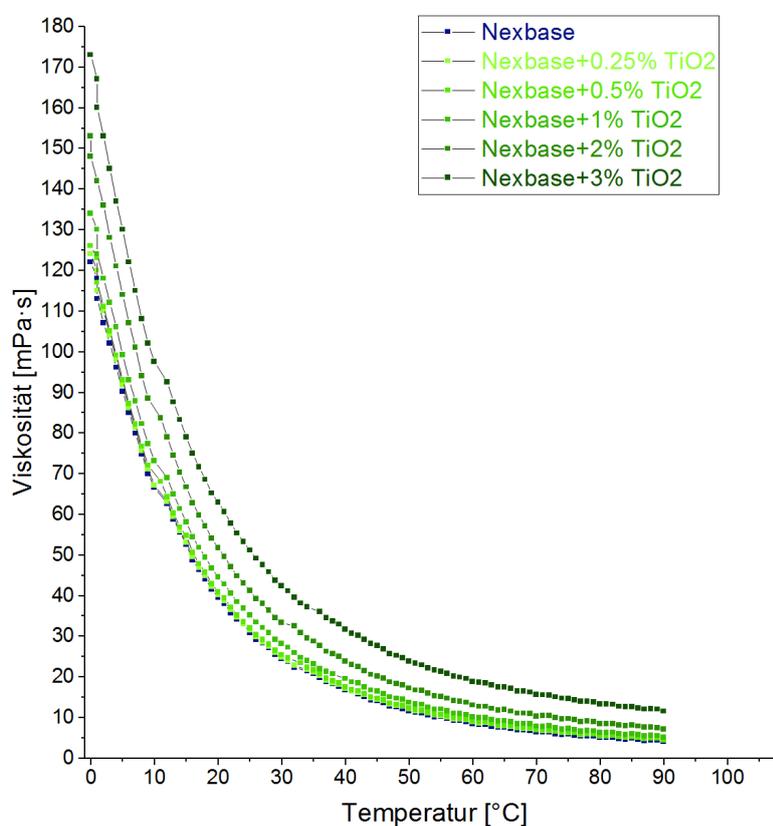


Abb. 33: CSR-Messungen von NEXBASE[®] 3043 und TiO_2 -Partikelsuspensionen bei variabler Temperatur.

Das beobachtbare Temperaturverhalten stimmt mit den Messungen vom Kugelfallviskosimeter (Kap. VI.1) überein. Es fällt auf, dass sich die prozentuale Abnahme über den Temperaturbereich durch die Partikelbeimischung kaum ändert. Für das Grundöl ergibt sich eine prozentuale Abnahme von ca. 96%, dahingegen nimmt die Viskosität der 3%-igen Dispersion um ca. 93% ab. Interessant ist eine Betrachtung

des Ubbelohde-Walther-Diagramms für diese Messungen. Dazu wurden die beiden Messreihen beispielhaft in ein Diagramm nach Glg. 14 aufgetragen (hier wird die kinematische Viskosität verwendet):

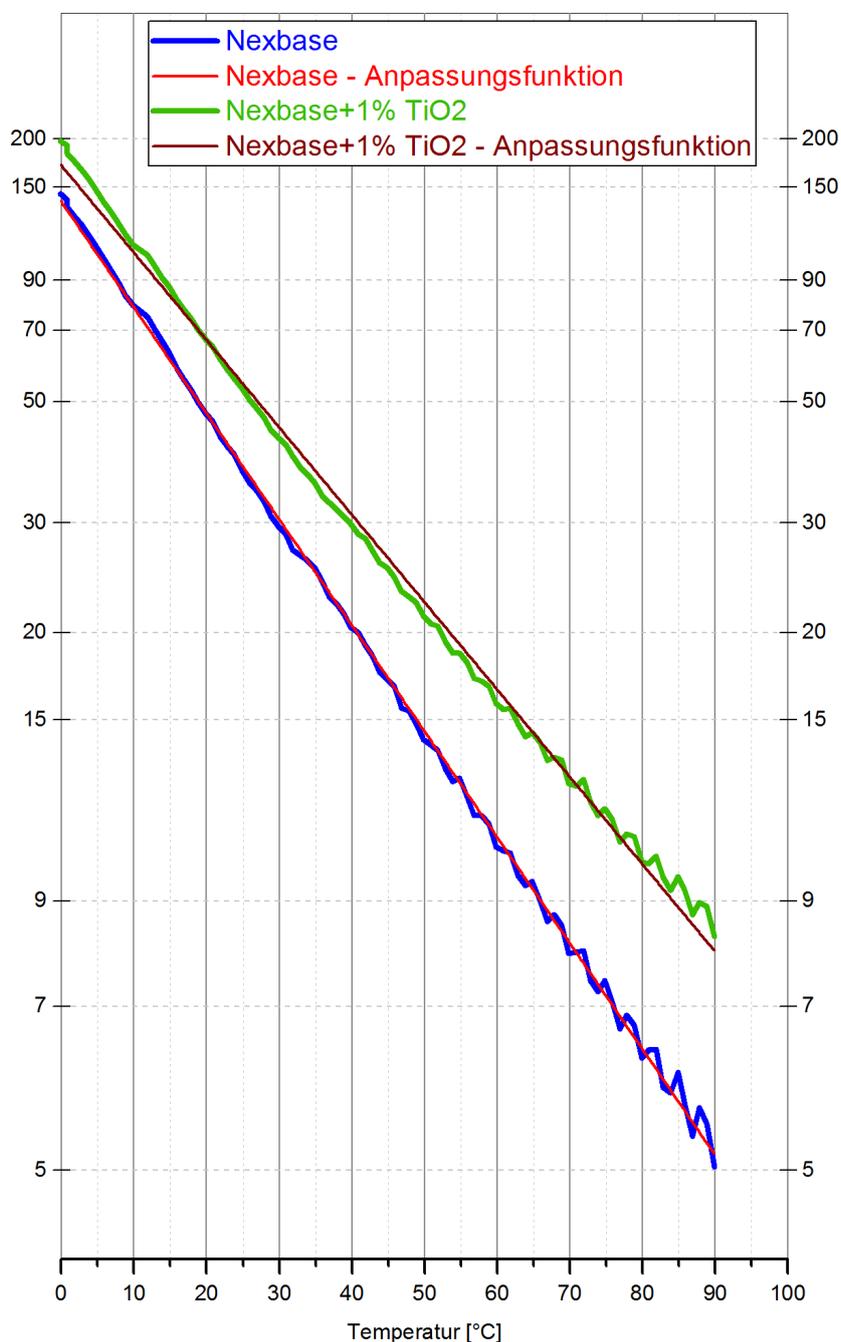


Abb. 34: Ubbelohde-Walther-Diagramm für NEXBASE[®] 3043 und der 1%-igen Dispersion.

Diese Darstellung ermöglicht über eine Anpassungsfunktion, die ungefähre Berechnung des VI-Index nach DIN 51 563 ([28]). Dabei ergibt sich eine gefittete kinematische Viskosität und der VI-Index (Kap. IV.3.6.1.1) jeweils zu:

Tab. 8: Berechneter VI-Index für NEXBASE[®] 3043 und der 1%-igen Dispersion.

Probe	kin. Viskosität bei 40°C [mm^2/s]	kin. Viskosität bei 100°C [mm^2/s]	VI-Index
Nexbase	20,49±0,3	4,25±0,2	112±1
Nexbase+1% NKT90	31,01±0,4	6,52±0,1	172±3

Diese Anpassung liefert für das Basisöl NEXBASE[®] 3043 eine ca.9%-ige Abweichung des VI-Index' zur Herstellerangabe (122) [25]. Somit führt im Rahmen dieser Abweichung die Additivierung mit den TiO_2 -Nanopartikeln zu einer geringeren Temperaturabhängigkeit des Basisöls.

Zusätzlich dazu ergaben die Messwerte, dass die Modelle nach M. Kole (Tab. 1 2. Zeile, vgl. [12]) und nach W. Duangthongsuk (Tab. 1 1. Zeile, vgl. [11]) eine passende mathematische Berechnung für die Viskosität in Abhängigkeit der Partikelkonzentration liefern. Obwohl dabei zu beachten ist, dass sich über den Temperaturbereich die Parameter verändern, d.h. diese sind temperaturabhängig (beispielsweise für das Modell nach W.Duangthongsuk: $\eta_r = A + B\varphi + C\varphi^2$).

Nachfolgend wurde wiederum der Einfluss von den zusätzlichen Additiven untersucht. Dazu wurden als erstes die Proben mit 1% Nanopartikel mit den Additiven vermessen.

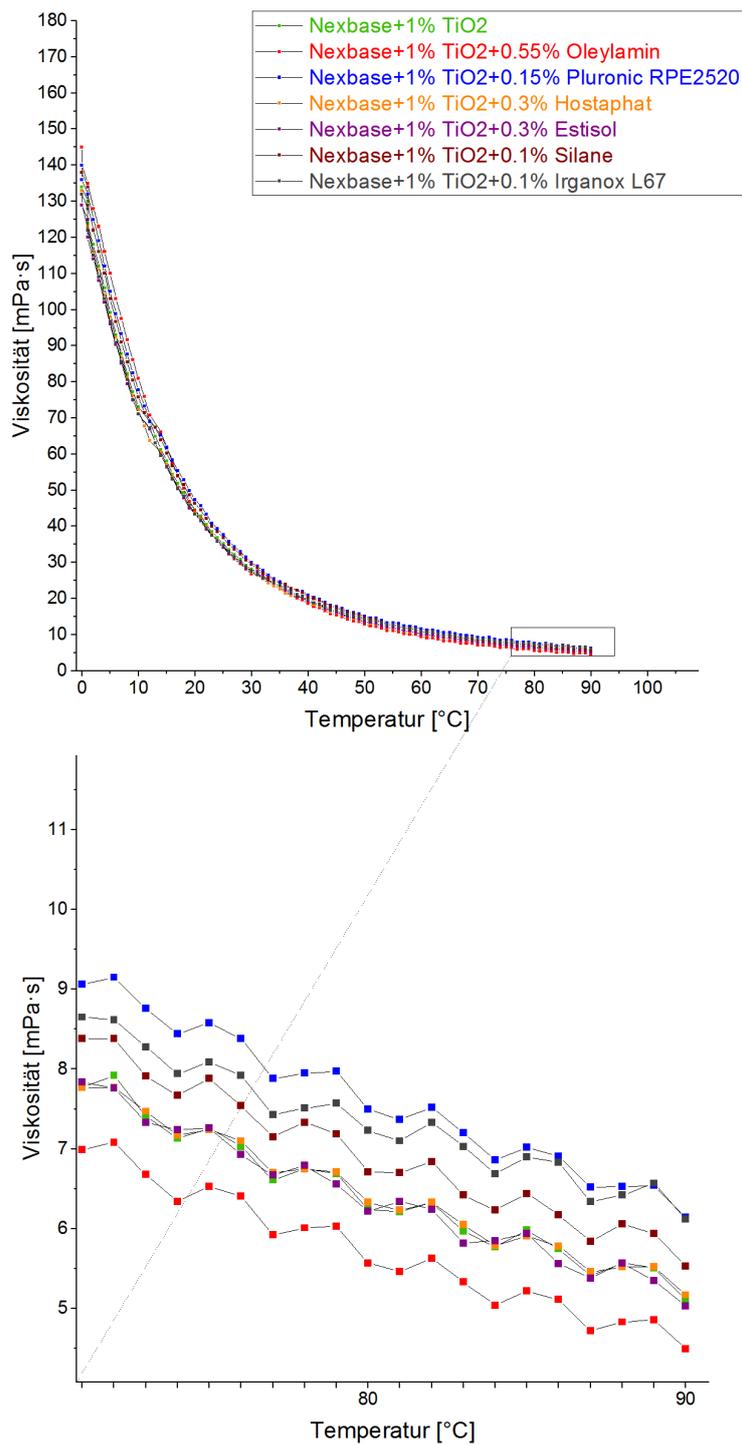


Abb. 35: CSR-Messungen von 1% TiO_2 -haltiger Partikelsuspensionen mit zusätzlichen Additiven bei variabler Temperatur.¹²

Im Wesentlichen ändert sich die Viskosität nicht, wie bereits in Abb. 26 gezeigt. Trotzdem wurde auch das temperaturabhängige Fließverhalten der reinen Additive vermessen (Oleylamin wurde wegen seines Schmelzpunktes bei Raumtemperatur nicht gemessen):

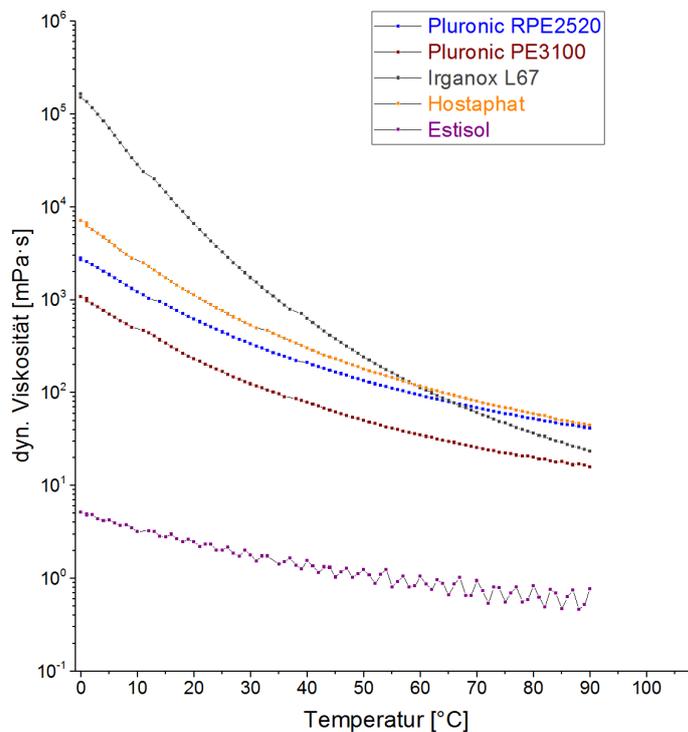


Abb. 36: CSR-Messungen von den „reinen“ Additiven bei variabler Temperatur.

Wegen des großen Unterschiedes zwischen den absoluten Viskositäten der verschiedenen Additive wurde die y-Achse logarithmisch aufgetragen. Zur Vollständigkeit wurde das Grundöl mit den verschiedenen Additiven vermessen.

¹²Die Messungen befinden sich in einem sehr nieder-viskosen Bereich deshalb sind die gleichmäßigen wellenförmigen Kurven in der Abb. 35 unten gerätebedingte Messfehler.

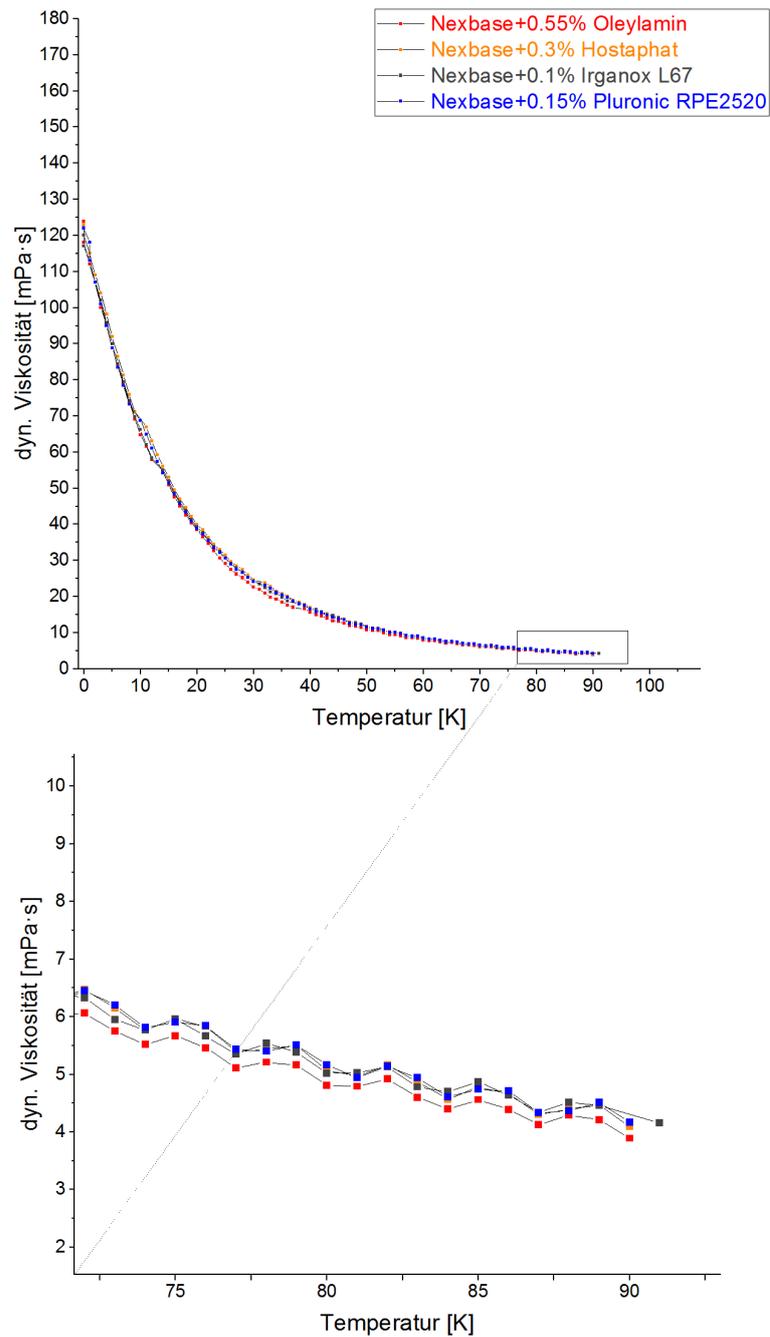


Abb. 37: CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den Additiven bei variabler Temperatur.

Die Abb. 37 zeigt, dass die Additive keinen Einfluss auf das temperaturabhängige Verhalten unseres Grundöls haben. Abschließend wurde die „vorgefertigte“ Dispersion untersucht (Abb. 38).

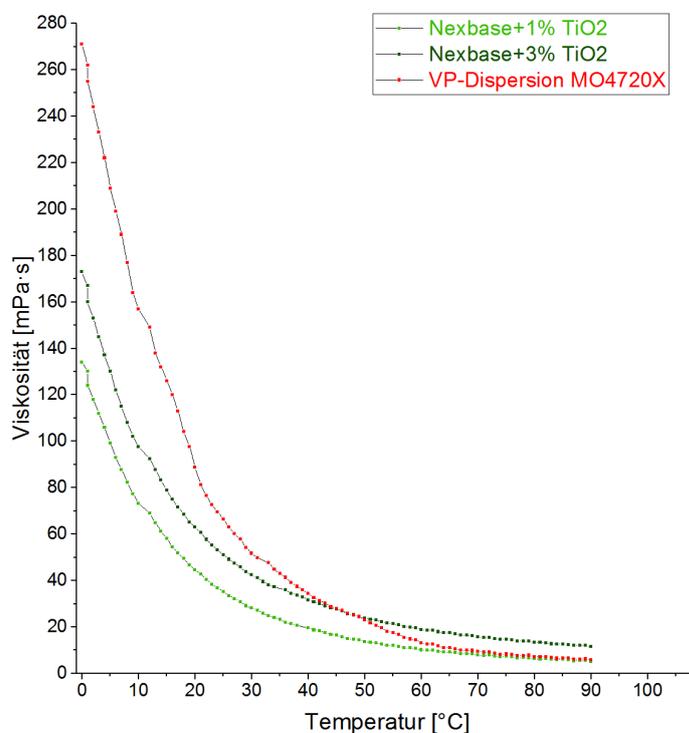


Abb. 38: CSR-Messungen einer „vorgefertigten“ Dispersion mit 10% Partikeln bei variabler Temperatur.

Die Dispersion verhält sich in dem Temperaturbereich von $0 - 40^{\circ}\text{C}$ wie erwartet, d.h. die Viskosität nimmt nach dem identischen Verlauf zu den Dispersionen mit geringerer Partikelkonzentration ab. Ab 40°C sinkt die Viskosität deutlich stärker ab, sodass die VP-Dispersion sich an das Verhalten von der mit einem Zehntel an Partikel beinhaltenden Dispersion (Nexbase+1% TiO_2) anpasst.

VI.1.1.3 Oszillationsmessung: Amplituden-Sweep

Zur Untersuchung des Strukturcharakters der Messproben wird eine andere Methode benötigt. Dazu wird die Messprobe mit einer bestimmten Anregungsfunktion in Bewegung gesetzt und die Antwortfunktion der Messprobe lässt eine Aussage bezüglich des Strukturcharakters zu. Üblicherweise wird zunächst ein Amplituden-Sweep durchgeführt, um die Grenze des LVE-Bereichs zu untersuchen (siehe dazu Kap. IV.3.6.2.1). Als Einstellungen wurde ein Amplituden-Sweep mit der konstanten Kreisfrequenz $\omega = 200 \text{ 1/s}$ und logarithmisch abgestuften 21 Messpunkten der De-

formationsamplitude von 1-100%, zu je 10 s Messdauer gewählt. Die so gewonnenen Messgrößen sind von den Einstellungen abhängig. Zur Veranschaulichung des Verhalten wurde der Amplituden-Sweep am Beispiel des Grundöls NEXBASE[®] 3043, mit dem Additiv Silan, mit Partikel und Silan und der „vorgefertigten“ Dispersion durchgeführt.

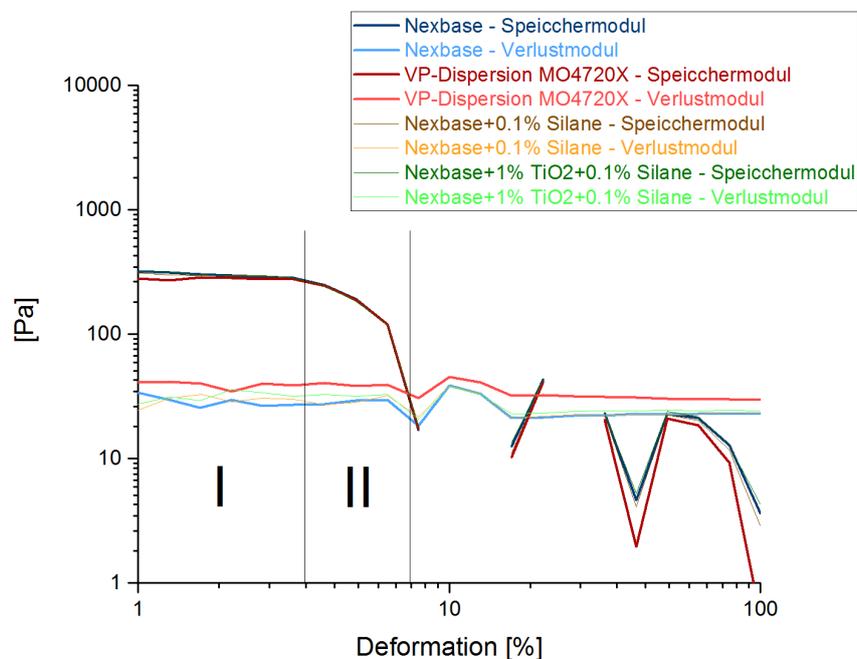


Abb. 39: Amplituden-Sweep mit der Kreisfrequenz $\omega = 200$ 1/s.

Auffallend ist das sehr ähnliche Verhalten der verschiedenen Messproben. Das lässt die Aussage zu, dass das Strukturverhalten weder durch Additive noch die Nanopartikel beeinflusst wird und von dem Basisöl NEXBASE[®] 3043 bestimmt wird. Die Struktur der Messproben zeichnet sich durch einen Gel-Charakter $G' > G''$ im LVE-Bereich aus, der bei kleinen Deformationen bis ca. 4% vorliegt (konstante Plateauwerte, G' und G'' sind konstant, siehe Bereich I). Bei Erhöhung der Deformation gibt die Messprobe nach und sie erreicht den Nachgiebigkeitsbereich (Abnahme des Speicher- (G') bzw. Verlustmoduls (G''), Bereich II), d.h. die Nachgebegrenze liegt in etwa bei 4% Deformation und die Fließgrenze (Schnittpunkt von G' und G'') bei etwa $8 \pm 1\%$ Deformation.

VI.1.1.4 Oszillationsmessung: Frequenz-Sweep

Zur weiteren Strukturcharakteranalyse wird ein Frequenz-Sweep mit den gleichen Messproben durchgeführt. Hier muss darauf geachtet werden, dass die Messung im LVE-Bereich durchgeführt wird, ansonsten wäre die Probenstruktur bereits zerstört und es ließen sich keine eindeutigen Ergebnisse ermitteln. Deshalb wurde eine Deformationsfunktion mit der konstanten Amplitude von $\hat{\gamma} = 2\%$ und variabler Frequenz

$\omega = 1 - 1001/s$ als Vorgabe gewählt. Prinzipiell lässt sich die Scherrate aus der Frequenz und Deformationsamplitude berechnen: $\dot{\gamma} = \gamma_A \cdot \omega$.

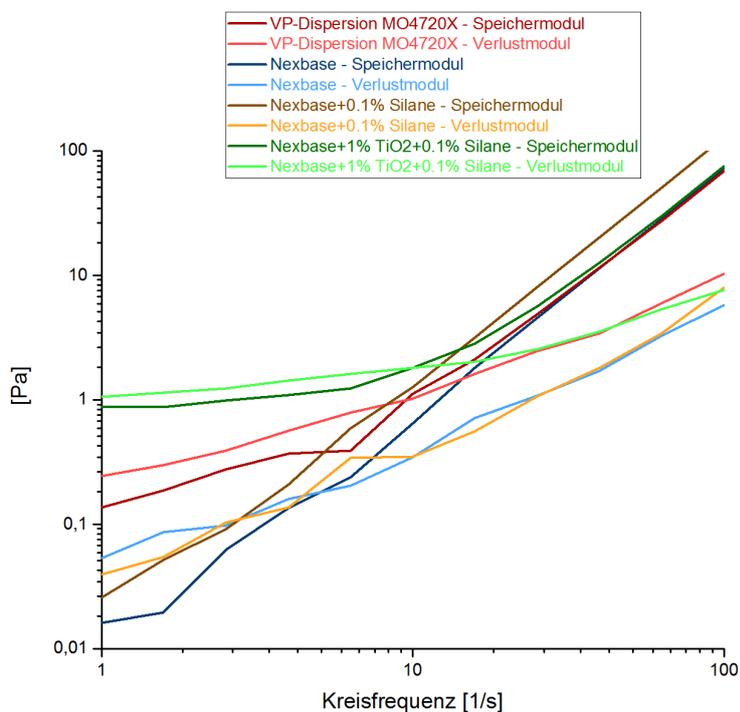


Abb. 40: Frequenz-Sweep mit der Deformationsamplitude $\hat{\gamma} = 2\%$.

Grundsätzlich ist der Verlauf aller Kurven wiederum ähnlich. Am Beispiel der VP-Dispersion wird das Verhalten der Probe verdeutlicht.

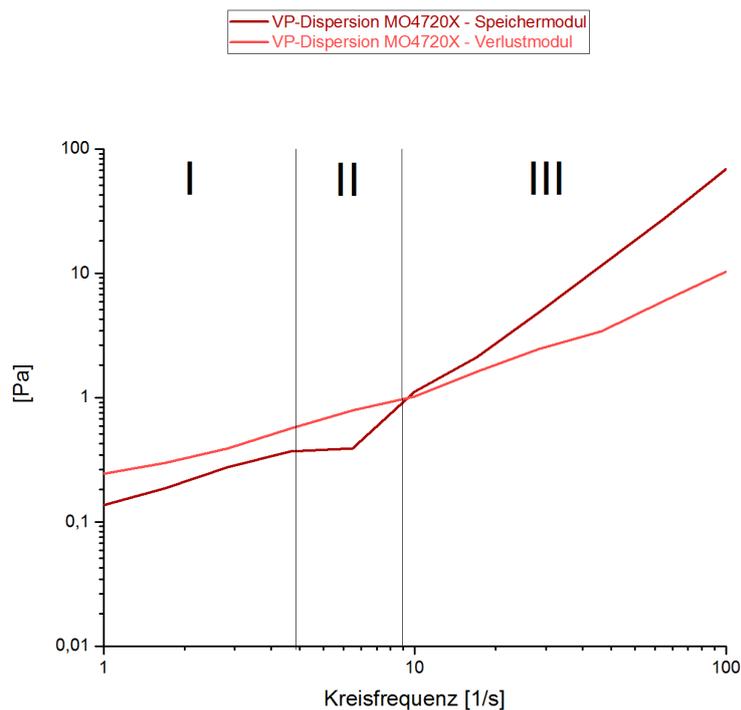


Abb. 41: Frequenz-Sweep mit der Deformationsamplitude $\hat{\gamma} = 2\%$ bei der VP-Dispersion MO4720X.

In Bereich **I** bei niedrigen Frequenzen weisen die Kurven vom Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' eine Steigung von $1:1$ auf. Die Probe zeigt im Ruhezustand (Langzeit-Verhalten) das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit mit dominierendem viskosen Anteil, denn der G'' -Wert liegt über den G' -Wert. Bei höheren Frequenzen (im Bereich **II**) steigt der elastische Anteil (G') stärker an als der viskose (G''). Bis die Anteile im Übergang zum Bereich **III** genau gleich groß sind. Im dritten, hohen Frequenzbereich, im Bereich der kurzzeitigen Belastung, dominiert der elastische Anteil und steigt wesentlich stärker als der viskose Anteil an, d.h. unsere Probe weist zunehmend einen elastischen Gel-Charakter auf. Dieses Verhalten lässt sich durch ein **Maxwell-Modell** (Abb. 10) beschreiben, also das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit.

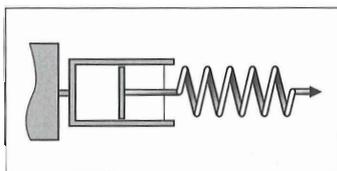


Abb. 42: Maxwell-Modell ([17] S. 100)

Alle Proben zeigen bei niedrigen Frequenzen $G'' > G'$, den Schnittpunkt $G'' = G'$ bei mittleren Frequenzen und bei hohen Frequenzen $G'' < G'$, wobei der G' -Wert üblicherweise gegen ein Plateau-Wert strebt. Bei kurzzeitigen Belastungen reagiert die Messprobe nach dem Maxwell-Modell sofort auf die Deformation und wird durch das Feder- bzw. Hooksche Element aufgenommen. Nach einer bestimmten Zeit reagiert auch das Dämpfer- bzw. Newton-Element und der viskose Anteil dominiert.

Im Vergleich zu den anderen Proben (siehe Abb. 40) zeichnet sich eine Verschiebung des Schnittpunktes zu kleineren Frequenzen hin der G'' - und G' -Kurven ab. Das bedeutet, dass die Additiverung von den Nanopartikeln (siehe rote und grüne Kurve) dazu führt, dass die Moleküle weniger flexibel und mobil sind, d.h. sie können bereits bei niedrigeren Frequenzen den schnellen Bewegungen nicht mehr folgen.

VII Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das rheologische Verhalten von Schmierstoff-basierten Nanopartikeldispersionen mit Hilfe verschiedener Methoden untersucht. Dazu wurde zunächst das von Evonik Resource Efficiency GmbH zu Verfügung gestellte Basisöl NEXBASE[®] 3043 mit den Titandioxid-Nanopartikel additiviert und auf das Viskositäts- und Fließverhalten untersucht. Die CSR-Tests zeigten, dass das niedrigviskose Basisöl NEXBASE[®] 3043 ein newtonsches Fluid ist. Erst durch die Additivierung von Nanopartikel zeigt es ein, in der Höhe der Konzentration abhängiges, scherverdünnendes Fließverhalten. Diese Abhängigkeit besitzt ein Maximum, d.h. bei Erhöhung der Partikelkonzentration erhöht sich der Scherverdünnungseffekt nicht unbegrenzt. Diese Maximumkonzentration sollte in weiteren Messungen genauer eingegrenzt werden. Momentan lässt sich ausschließlich sagen, dass diese sich in dem Konzentrationsbereich zwischen 3% und 10% befindet. Die weitere Hinzugabe von anderen Additiven, zum Beispiel zur guten Dispergierung, führten zu wenig Veränderungen. Einzig das Additiv Oleylamin hat einen nennenswerten Effekt, den „STR-Effekt“. Dieser sorgt also für die Verminderung der Scherverdünnung. Auch eine Temperaturabhängigkeit der Scherverdünnung wurde festgestellt. Die Scherverdünnung nimmt bei höheren Temperaturen (ab ca. 70°C) stark ab. Ob und in wie weit die Scherverdünnung ein Problem für die Reibminderung nach [4] ist, erfordert weiteren Berechnungen und gegebenenfalls Messungen. Die Scherverdünnung könnte während der tribologischen Messung dazu führen, dass der Schmierfilm nicht mehr tragfähig ist und reißt. Dies wiederum würde zur erhöhten Reibung und Verschleiß führen.

Die sehr komplexe Berechnung zur Schmierfilmdicke erfordert weitere Angaben zur Geometrie und zu den physikalischen Verhältnissen (wie z.B. Temperatur und Druck) zwischen dem tribologischen Kontakt. Anschaulich lassen sich die physikalische Voraussetzungen für die Schmierfilmbildung mit der Differenzialgleichung nach O. Reynolds beschreiben. Ein Ansatz zu der komplexen Analyse liefert die Berechnung der minimalen Schmierfilmdicke von Dowson ([29] S. 155). Die Anwendung der Berechnung wird oft dadurch erschwert, dass notwendige Material-, Geometrie- und Beanspruchungskennwerte fehlen. Der eventuelle Schmierfilmriss durch die zu niedrige Viskosität könnte durch „VI-Improver“, also Additive, die den VI-Index erhöhen und damit die Temperaturabhängigkeit vermindern, verhindert werden. Diese Additive erhöhen im gewissen Maße die absolute Viskosität. In weiteren Messungen sollte der Effekt von VI-Improver überprüft werden.

Zudem sollte in dieser Arbeit das Fließ- und Deformationsverhalten für TiO_2 -Nanodispersionen auf ihr rheologisches Modell zur Beschreibung jener untersucht werden. Das Fließverhalten im LVE-Bereich lässt sich mit dem Maxwell-Modell beschreiben. Dies sollte aber zu keinen größeren positiven oder negativen Beeinflus-

sungen bei den tribologischen Messungen führen. Zur mathematischen Beschreibung erwies sich das Modelle nach Herschel-Bulkley für die Scherratenabhängigkeit als am bestgeeigneten. Zudem lässt sich das Modell zur Konzentrationsabhängigkeit für TiO_2 im Wasser nach Duangthongsuk ([11]) auf die Dispersionsbasis Öl anwenden.

Abbildungsverzeichnis

1	Spannungstensor	6
2	Zwei Platten-Modell	7
3	Newton-Element	9
4	Verhalten von Dispersionen unter Scherrbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherbelastung)	10
5	Verhalten von agglomerierten Partikeln unter Scherbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherbelastung)	10
6	Verhalten von Emulsionen unter Scherrbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherbelastung)	10
7	Verhalten von Makromolekülen unter Scherrbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherbelastung)	11
8	Scherverdickendes Verhalten von Makromolekülen unter Scherrbelastung (links im Ruhezustand, rechts unter Scherrbelastung)	12
9	Hooke-Element	13
10	Maxwell-Modell	14
11	Kelvin-Voigt-Modell	14
12	Stribeck-Kurve	16
13	Platte/Platte-Messsystem	20
14	Kegel/Platte-Messsystem	21
15	Prinzipskizze des Regelkreis bei der Ansteuerung des Drehmoments .	23
16	Prinzipskizze des Regelkreis bei der Ansteuerung des Auslenkwinkels	23
17	Fließ- und Viskositätskurve	25
18	Oszillationsmessung, anhand des Zwei-Platten Modells erklärt.	28
19	Vorgabefunktion eines Amplitudentests mit Deformationsvorgabe. . .	30
20	Vorgabefunktion eines Frequenztests mit Deformationsvorgabe.	31
21	Simulation eines Strömungsprofils	32
22	Kugelfallviskositätsmessung	38
23	CSR-Messungen von NEXBASE [®] 3043 und TiO_2 -Partikelsuspensionen.	40
24	Abb. 23 überlagert mit den gefitteten Funktionen nach Herschel-Bulkley.	41
25	Die relative Viskosität (bzgl. des Basisfluids NEXBASE [®] 3043) in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration.	42
26	CSR-Messungen von 1% TiO_2 -haltiger Partikelsuspensionen mit zusätzlichen Additiven.	43
27	CSR-Messungen der „puren“ Additive.	44
28	CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den Additiven.	46
29	CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den verschiedenen Konzentrationen an Oleylamin.	47
30	CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den verschiedenen Konzentrationen an Nanopartikeln und Oleylamin.	48
31	CSR-Messungen einer „vorgefertigten“ Dispersion mit 10% Partikeln.	49
32	CSR-Messungen einer „vorgefertigten“ Dispersion mit 10% Partikeln über verschiedene Temperaturen.	50
33	CSR-Messungen von NEXBASE [®] 3043 und TiO_2 -Partikelsuspensionen bei variabler Temperatur.	51
34	Ubbelohde-Walther-Diagramm für NEXBASE [®] 3043 und der 1%-igen Dispersion.	52

35	CSR-Messungen von 1% TiO_2 -haltiger Partikelsuspensionen mit zusätzlichen Additiven bei variabler Temperatur.	54
36	CSR-Messungen von den „puren“ Additiven bei variabler Temperatur.	55
37	CSR-Messungen von dem Grundöl versetzt mit den Additiven bei variabler Temperatur.	56
38	CSR-Messungen einer „vorgefertigten“ Dispersion mit 10% Partikeln bei variabler Temperatur.	57
39	Amplituden-Sweep mit der Kreisfrequenz $\omega = 200$ 1/s.	58
40	Frequenz-Sweep mit der Deformationsamplitude $\hat{\gamma} = 2\%$	59
41	Frequenz-Sweep mit der Deformationsamplitude $\hat{\gamma} = 2\%$ bei der VP-Dispersion MO4720X.	60
42	Maxwell-Modell	60

Tabellenverzeichnis

1	Zusammenfassung von einigen Studien zum Viskositätsverhalten Nanofluide in Abhängigkeit einiger Parameter.	4
2	Beispiele für verschiedene Anwendungen in bestimmten Scherratenbereich (vgl. S.25 [17]).	8
3	Rohdaten und rheologische Messgrößen bei Rotationsversuchen (vgl. [17] S.35,36).	25
4	Rohdaten und rheologische Messgrößen bei Oszillationsversuchen (vgl. [17] S.148)	27
5	Deformations- bzw. Fließverhalten in Abhängigkeit der Phasenverschiebung δ ([17]).	29
6	Die verwendeten Additive.	34
7	Standardabweichung der Messungen mit dem Rheometer.	39
8	Berechneter VI-Index für NEXBASE [®] 3043 und der 1%-igen Dispersion.	53

Literaturverzeichnis

- [1] Kommission der Europäischen Gemeinschaften. Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen - Begrenzung des globalen Klimawandels auf 2 Grad Celsius - Der Weg in die Zukunft bis 2020 und darüber hinaus. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52007DC0002&from=DE>, 2007. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [2] Der Rat der Europäischen Union. 94/69/EG - Beschluss des Rates vom 15. Dezember 1993 über den Abschluss des Rahmenübereinkommens der Vereinten Nationen über Klimaänderungen. http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=OJ:JOL_1994_033_R_0011_005&from=DE, 1994. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [3] Europäischen Kommission. Pressemitteilung - Was ist ein „Nanomaterial“? Europäische Kommission legt erstmals gemeinsame Definition vor. http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-1202_de.htm, 2011. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [4] S. Zünkeler. Doktorarbeit - Tribologische Untersuchungen an Nanopartikel-additivierten Schmierstoffen. <https://www.physik.uni-bielefeld.de/biophysik/uploads/diss-zuenkeler.pdf>, 2013. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [5] Evonik Industries AG. Evonik Resource Efficiency. <http://corporate.evonik.de/de/investor-relations/unternehmen/segmentbeschreibungen/Pages/resource-efficiency.aspx>. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [6] S. Abbasi, S. M. Zebarjad, S. H. N. Baghban, A. Youssefi, and M.-S. Ekrami-Kakhki. Experimental investigation of the rheological behavior and viscosity of decorated multi-walled carbon nanotubes with Ti_2 nanoparticles/water nanofluids. *Journal of thermal analysis and calorimetry*.
- [7] S. K. Ghosh A. Kotia. Experimental analysis for rheological properties of aluminium oxide (Al_2O_3)/gear oil (SAE EP-90) nanolubricant used in HEMM. *Industrial lubrication and tribology*.
- [8] L. Bogunovic, S. Zuenkeler, K. Tönsing, and D. Anselmetti. An oil-based lubrication system based on nanoparticulate TiO_2 with superior friction and wear properties. *Tribology Letters* 59, 29, 2015 https://www.physik.uni-bielefeld.de/biophysik/uploads/bogunovic_tribologyletters_2015.pdf, 2015. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [9] H.-G. Yang, C.-Z. Li, H.-C. Gu, and T.-N. Fang. Rheological Behavior of titanium Dioxide Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 236, 96-103, 2001 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979700973739>, 2001. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".

- [10] Masoud Afrand, Karim Nazari Najafabadi, and Mohammad Akbari. Effects of temperature and solid volume fraction on viscosity of SiO₂-MWCNTs/SAE40 hybrid nanofluid as a coolant and lubricant in heat engines. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116304859>, 2016.
- [11] Weerapun Duangthongsuk and Somchai Wongwises. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177709000156>, 2009.
- [12] Madhusree Kole and T.K. Dey. Effect of aggregation on the viscosity of copper oxide–gear oil nanofluids. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1290072911001037>, 2011.
- [13] Mohammad Hemmat Esfe, Seyfolah Saedodin, and Mostafa Mahmoodi. Experimental studies on the convective heat transfer performance and thermophysical properties of MgO–water nanofluid under turbulent flow. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177713001982>, 2014.
- [14] Wilhelm Pape, editor. *Griechisch-deutsch*, volume 117 of *Digitale Bibliothek ; 117*. Directmedia Publ., Berlin, 2005.
- [15] H. Altenbach. *Kontinuumsmechanik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 3., überarb. Aufl. 2015 edition, 2015.
- [16] T. Mattke. Rheologie - Einführung in die Rheologie. Rheologie-Kurs <http://rheologie.homepage.t-online.de>. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [17] T. G. Mezger. *Das Rheologie-Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Farbe und Lack Edition. Vincentz Network, Hannover, 4., überarb. Aufl. edition, 2012. 334 S ; 27 cm : Ill., graph. Darst.
- [18] Anton Paar Germany GmbH. Tipps und Tricks von Joe Flow - Stribeck-Kurven. http://www.world-of-rheology.com/fileadmin/public/rheology/Tips_Tricks_Joe_Flow/XRRIA021DE-A_Joe_Flow_Stribeck_Curves.pdf, 2010. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [19] J.P. Celis, H. Czichos, R.S. Cowan, K.H. Habig, A. Fischer, T. Gradt, P. Groche, E. Kleinlein, G. Knoll, T. Mang, et al. *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [20] Thermo Fisher Scientific. Betriebsanleitung - HAAKE Kugelfallviskosimeter Typ C.
- [21] E. Meister. *Grundpraktikum Physikalische Chemie: Theorie und Experimente*. vdf Hochschulverlag AG, 2012.
- [22] D. Will and N. Gebhardt. *Hydraulik: Grundlagen, Komponenten, Schaltungen*. Springer-verlag, 2011.
- [23] The Concord Consortium developed by C. Xie. The Reynolds Number - Laminar Flow vs. Turbulent Flow. <http://energy.concord.org/energy2d/reynolds.html>, 2010-2016. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".

- [24] J. H. Spurk and N. Aksel. *Strömungslehre Einführung in die Theorie der Strömungen*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.], 2007.
- [25] Neste Oil. SAFETY DATA SHEET NEXBASE[®] 3043. https://www.neste.fi/static/ktt/12553_eng.pdf, 2016. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [26] Evonik Industries AG. AEROSIL[®]. <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/products/fumed-metal-oxides/pages/default.aspx>. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [27] S.Mueller, E.W. Llewelin, and H.M. Mader. The rheology of suspensions of solid particles. Rheologie-Kurs <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/royprsa/466/2116/1201.full.pdf>. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [28] Evonik Resource Efficiency GmbH . Viscosity index (VI) calculator. <http://oil-additives.evonik.com/product/oil-additives/en/blending-tools/viscosity-index/pages/calculate.aspx>. "[Online; Besucht am 11. November 2016]".
- [29] M. Wiśniewski. *Elastohydrodynamische Schmierung: Grundlagen und Anwendungen ; mit 12 Tabellen*. Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik. expert-Verlag, 2000.

Anhang

Measuring System Data Sheet Messsystem-Datenblatt CP25-1



Anton Paar

Geometry Data	Geometrie-Daten	Unit
Serialnumber	Seriennummer	33979
Cone, Diameter, D	Kegel, Durchmesser, D	24.979 mm
Cone, Angle, α	Kegel, Winkel, α	1.001 °
Cone, Truncation, d	Kegel, Spitzenabnahme, d	48 μ m

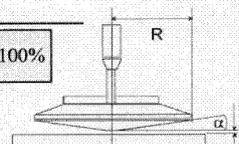
Description	Beschreibung
Cone & Plate Measuring System	Kegel-Platte Messsystem
Basis of Calculation: ISO 3219	Basis der Berechnung: ISO 3219

$$CSD_{SI-Units} = \frac{\dot{\gamma}}{\varphi} = \frac{1}{\tan(\alpha)} \left[\frac{1}{rad} \right]$$

$$CSR_{SI-Units} = \frac{\dot{\gamma}}{\omega} = \frac{1}{\tan(\alpha)} \left[\frac{1}{rad} \right]$$

$$\frac{^{\circ}}{rad} = \frac{2\pi}{360} \quad \frac{\omega}{n} = \frac{2\pi}{60} \quad 1 = 100\%$$

$$C_{SS_{SI}} = \frac{\tau}{M} = \frac{3}{2\pi \cdot R^3}$$



Variable	Variable	SI-Unit
τ ...shear stress	τ ...Schubspannung	Pa
M...torque	M...Moment	Nm
γ ...strain	γ ...Deformation	1
φ ...deflection angle	φ ...Auslenkwinkel	rad
$\dot{\gamma}$...shear rate	$\dot{\gamma}$...Scherrate	s ⁻¹
n...speed	n...Geschwindigkeit	s ⁻¹
R...cone radius	R...Kegelradius	m
α ...cone angle	α ...Kegelwinkel	rad
ω ...angular velocity	ω ...Winkelgeschwindigkeit	rad/s
d...cone truncation	d...Kegelspitzenabnahme	m

Dimensions	Abmessungen	Unit
Cone, Radius	Kegel, Radius	12.490 mm
Cone, Angle	Kegel, Winkel	1.001 °
Cone, Truncation	Kegel, Spitzenabnahme	48 μ m
Measuring Position, Gap	Messposition, Messspalt	0.048 mm

Geometry Data	Geometriedaten	Unit
Sample Volume, approximate	Probenmenge, ungefähr	0.07 ml
Active Length	Aktive Länge	100 mm
Positioning Length	Positionierungslänge	100 mm

Conversion Factors	Umrechnungsfaktoren	Unit
Conversion Factor $C_{SS}^{(3)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS}^{(3)}$	244.6797 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR}^{(3)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR}^{(3)}$	5.9617 s ⁻¹ / min ⁻¹
Average Factor $C_{SS,AVG}^{(1)}$	Mittlungsfaktor $C_{SS,AVG}^{(1)}$	0.99837 -
Average Factor $C_{SR,AVG}^{(2)}$	Mittlungsfaktor $C_{SR,AVG}^{(2)}$	0.99471 -
$C = C_{ISO} * C_{AVG}$	$C = C_{ISO} * C_{AVG}$	

(1) $C_{SS,AVG}$ factor for cone truncation(2) $C_{SR,AVG}$ factor for cone truncation

(3) Rheoplus 3.21 or higher

(1) $C_{SS,AVG}$ Faktor für Kegelspitzenabnahme(2) $C_{SR,AVG}$ Faktor für Kegelspitzenabnahme

(3) Rheoplus 3.21 oder höher

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die Bachelorarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Dario Anselmetti und seiner Arbeitsgruppe Biophysics & Nanoscience. Ein besonderer Dank geht an ihn und Herr M.Sc. Alexander Beel, die meine Bachelorarbeit betreut und begutachtet haben. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit, bei der Durchführung der Experimente und der ausführlichen Einleitung in das Thema möchte ich mich herzlich bedanken. Auch Sarah Täuber und Niklas Biere gewährt der Dank für die hilfreichen Tipps bezüglich dieser Arbeit.

Ebenfalls möchte ich mich bei der Firma Evonik Resource Efficiency GmbH, für die Bereitstellung der Proben für die Arbeit, die im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit der Firma entstanden ist, bedanken.

Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie III von Prof. Dr. Thomas Hellweg. Insbesondere den Mitarbeitern Sören Großkopf und Uwe Güth für die Bereitstellung und Anleitung in der Anwendung der Messgeräte.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und stets ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten. Außerdem möchte ich meinem Großvater Helmut Heidrich dafür danken, dass er meine Neugier und mein Interesse an den Naturwissenschaften geweckt und gefördert hat.

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Erklärung

Zur Bachelorarbeit - Rheologisches Verhalten von schmierstoffbasierten
Nanodispersionen

Ich versichere, die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Arbeiten anderer entnommen sind, habe ich als entnommen kenntlich gemacht. Sämtliche Quellen und Hilfsmittel, die ich für die Arbeit benutzt habe, sind angegeben. Die Arbeit hat mit gleichem Inhalt bzw. in wesentlichen Teilen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Unterschrift :

Ort, Datum :