

Kinetische Theorie der Viskosität amorpher Stoffe

VON ALBERT KOCHENDÖRFER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 3a, 329–340 [1948]; eingegangen am 12. April 1948)

Ausgehend von der Annahme, die begründet wird, daß ein Körper im viskosen Zustand Körper gegenüber den kurzzeitigen statistischen Elementarvorgängen des Fließens eine Schubelastizität von derselben Größenordnung wie im festen Zustand besitzt, wird auf der Grundlage der Theorie der Plastizität der Kristalle eine Theorie der Viskosität der amorphen Stoffe entwickelt. Sie führt auf eine Beziehung für $\log \eta$, die außer der Temperatur und dem Schubmodul nur allgemeine Molekülkonstanten enthält. Sie ergibt, wie am Beispiel eines Glases mit bekanntem Schubmodul gezeigt wird, die Viskosität und ihren Temperaturverlauf in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung wieder. Bei Metallschmelzen, deren Schubmodul nicht bekannt ist, ergibt sich unter Benutzung der Meßwerte der Aktivierungsenergie ebenfalls gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Bedeutung dieser rein kinetischen Theorie gegenüber den bisherigen Theorien, die stets ein phänomenologisches Zwischenglied enthalten, wird diskutiert.

Die Plastizität der Kristalle und die Viskosität der amorphen Stoffe zeigen in ihren äußeren Erscheinungen kaum gemeinsame Züge. So ist die Anfangsschubspannung τ_0 als Funktion der Gleitgeschwindigkeit (Schubgeschwindigkeit) u bei den Kristallen durch eine logarithmische Kurve¹, bei den amorphen Körpern durch eine Gerade^{2,3}, deren Neigung als Viskosität (in der Bedeutung einer Maßgröße) bezeichnet wird, gegeben (Abb. 1). Bei den Kristallen nimmt u bis zu einer verhältnismäßig scharf definierten Schubspannung τ_0 nur sehr kleine Werte an, dann aber schon bei geringen Erhöhungen von τ_0 große Werte, weshalb τ_0 als Fließgrenze oder kritische Schubspannung bezeichnet wird. Amorphe Körper besitzen demgegenüber keine Fließgrenze, bei ihnen nimmt die Gleitgeschwindigkeit von Null an proportional zur Schubspannung zu. Einen wesentlichen Unterschied zeigen beide Stoffklassen auch in der Temperaturabhängigkeit ihrer plastischen Eigenschaften. So nimmt die Streckgrenze nur mäßig mit abnehmender Temperatur zu und erreicht in der Umgebung des absoluten Nullpunktes

nur den 2- bis 4-fachen Betrag ihres Wertes bei Zimmertemperatur, die Viskosität dagegen steigt näherungsweise exponentiell mit abnehmender Temperatur an. Kristalle sind also, wenn überhaupt, bei allen Temperaturen etwa gleich gut verformbar⁴, der Verformungswiderstand der amorphen Stoffe dagegen steigt in einem engen Temperaturintervall (Erweichungsintervall bezüg-

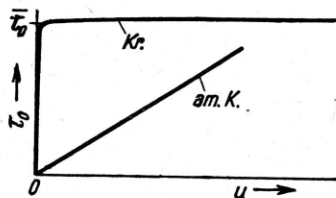


Abb. 1. Verlauf der Anfangsschubspannung τ_0 als Funktion der Gleitgeschwindigkeit u bei Kristallen und amorphen Körpern.

lich wachsender Temperatur) größenordnungsmäßig an, so daß sie unterhalb dieser Intervalle praktisch, d. h. abgesehen von außerordentlich kleinen Fließgeschwindigkeiten, spröde sind. Schließlich zeigen die Kristalle noch die Erschei-

¹ A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen. J. Springer, Berlin 1941.

² A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, Bd. II, 2, 2. Aufl., S. 907–912, Akad. Verl. Ges., Leipzig 1944.

³ R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1938.

⁴ Die Versprödung gewisser, sonst gut verformbarer technischer Werkstoffe bei mäßig tiefen Temperaturen beruht nicht auf einer außergewöhnlichen Erhöhung ihres Verformungswiderstandes, sondern darauf, daß ihre Fließgrenze trotz ihres mäßigen Anstiegs größer wird als ihre Reißfestigkeit, die nahezu temperaturunabhängig ist. Über diese Verhältnisse wird demnächst in der Z. Metallforschg. berichtet werden. Vgl. die Notiz in den Physik. Bl. 3, 283 [1947].

nung der Verfestigung⁵, d. i. eine dauernde Erhöhung des Verformungswiderstandes im Laufe der Verformung, während bei den amorphen Stoffen die Anfangsschubspannung τ_0 genügt, um mit der ursprünglichen Gleitgeschwindigkeit beliebig große Verformungen zu erzielen.

Auf Grund dieser Befunde ist man zunächst geneigt, anzunehmen, daß auch kein innerer Zusammenhang zwischen den Fließvorgängen bei beiden Stoffklassen besteht. Es wurde jedoch schon früher⁶ darauf hingewiesen, daß die Fließfunktion $\tau_0 = \tau_0(u)$ der Kristalle für kleine Werte von τ_0 in eine lineare Funktion, also die Fließfunktion der amorphen Stoffe, übergeht, welche die schon lange^{2,3} empirisch bekannte Beziehung $\eta = (C/T) \exp(A/kT)$ ergibt, in der C und A (Aktivierungsenergie) Materialkonstanten sind. Dieser Befund ließ uns vermuten, daß die kinetischen Elementarvorgänge beim kristallinen Gleiten und beim viskosen Fließen grundsätzlich übereinstimmen und die beschriebenen Unterschiede in den äußeren Erscheinungen nicht qualitativer, sondern nur quantitativer Natur sind, eine Folge der verschiedenen strukturellen Bedingungen, unter denen sich die Elementarvorgänge in beiden Fällen abspielen.

Die strukturellen Unterschiede zwischen den Kristallen und den amorphen Körpern sind, wie die Auswertung der Röntgendiagramme nach Debye und Mehnke ergeben hat⁷, nicht so groß, wie man ursprünglich angenommen hat. Die Atomordnung in letzteren kann zwar nicht durch periodische Wiederholungen einer Struktureinheit dargestellt werden, besitzt aber doch einen bestimmten ausgeprägten Ordnungsgrad. Ein amorpher Körper gleicht also strukturell viel mehr einem Kristall als einem Gas mit statistisch regellos angeordneten Molekülen. Das spricht ebenfalls für unsere Vermutung, daß die Plastizität der beiden Stoffklassen gemeinsame kinetische Grundlagen besitzt.

Beim kristallinen Gleiten bestehen die Elementarvorgänge in örtlichen scherungsartigen Verschiebungen benachbarter Atome, die über Ener-

gieschwellen führen, welche durch die Schubelastizität des Gitters bedingt sind. Unserer Vermutung gemäß müssen die amorphen Stoffe ebenfalls Schubelastizität besitzen, und zwar nicht nur im praktisch spröden, sondern auch im zähen und leichtflüssigen Zustand. Diese Forderung entspricht nicht den bisherigen Anschauungen, nach denen die Flüssigkeiten ohne Schubelastizität sind, da sie keine Fließgrenze zeigen und in ihnen keine transversalen Schallwellen angeregt werden können. Auf der andern Seite jedoch kann man nach den bekannten Maxwellschen Vorstellungen das viskose Fließen als ein stationäres Gleichgewicht zwischen zwei gegeneinander arbeitenden Vorgängen auffassen, dem Aufbau einer elastischen Schubspannung und ihrem Abbau durch thermische Relaxationsvorgänge. Mit diesen rein phänomenologischen Vorstellungen ergibt sich die Beziehung^{2,3}

$$\eta = t_r G. \quad (1)$$

In ihr bezeichnet η die Viskosität, G den Schubmodul und t_r die Relaxationszeit, d. i. diejenige Zeit, in welcher bei festgehaltener Verformung die Schubspannung infolge der Relaxationsvorgänge auf den e -ten Teil ihres Anfangswertes abgefallen ist.

Nehmen wir nun an, daß G bei Flüssigkeiten kleiner oder von derselben Größenordnung ist wie bei Kristallen, also $\sim 10^{11}$ dyn/cm² ~ 1000 kg/mm², so ergibt (1) mit dem Wert $\eta \sim 10^{-2}$ P (Poise, CGS-Einheit), wie er Flüssigkeiten zukommt,

$$t_r \sim 10^{-13} \text{ sec}. \quad (2)$$

t_r ist also von der Größe der Zeit, in der sich ein Molekül um etwa seinen Durchmesser weiterbewegt. Zu demselben Ergebnis gelangt Eucken² durch die Annahme, daß die für elastische isotrope Körper (welche den Cauchyschen Beziehungen genügen) gültige Beziehung $G = 3/(5\alpha)$ (α Kompressibilität) auch für amorphe Stoffe näherungsweise gültig ist, denn α ist für Flüssigkeiten ebenfalls von derselben Größenordnung wie für feste Körper.

Die Relaxationszeit nach (2) ist so klein, daß sie sich jeder unmittelbaren Messung entzieht, und damit auch die Schubelastizität der Flüssigkeiten. Wenn jedoch die Zeitdauer, während welcher ein statistischer Elementarvorgang des viskosen Fließens abläuft, um mindestens etwa eine Größenordnung kleiner ist als diese Zeit, so verhält sich die Flüssigkeit gegenüber diesen Vor-

⁵ Über eine Theorie der Gleitverfestigung wird demnächst in dieser Z. berichtet werden. Vgl. die Notiz in den Physik. Bl. 3, 199 [1947].

⁶ U. Dehlinger u. A. Kochendörfer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 228 [1943].

⁷ S. z. B. R. Glocker u. H. Hendus, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 327 [1942]; H. Hendus, Z. Naturforschg. 2a, 505 [1947].

gängen elastisch. Da diese Zeit von der Größe der Eigenschwingungsdauer der Atome in Kristallgittern von etwa 10^{-14} sec angenommen werden darf, so trifft diese Voraussetzung für die Flüssigkeiten sehr geringer Zähigkeit eben noch zu, und erst recht, wenn $\eta > 10^{-2}$ P ist, denn dann wird nach (1) t_r entsprechend größer als der Wert (2). Unsere Forderung, daß die viskosen Stoffe gegenüber den kinetischen Elementarvorgängen eine Schubelastizität von der Größenordnung derjenigen der Kristalle besitzen, stößt also auch in den Fällen, in denen diese nicht unmittelbar meßbar ist, auf keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Ob die gebildeten Vorstellungen wirklich zutreffen, kann natürlich nur das Ergebnis der auf ihnen aufgebauten Theorie selbst zeigen. Diese Theorie wird im folgenden durchgeführt. Als ihre Grundlage werden zunächst die Gesetzmäßigkeiten der Kristallplastizität in einer für diesen Zweck geeigneten Form dargestellt.

Die Plastizität der Kristalle⁸

Wir betrachten einen auf Schub beanspruchten Kristall mit den Seitenlängen l_1 in Richtung x (Kraftrichtung und Gleitrichtung), l_2 in der dazu senkrechten Richtung y in der Gleitebene (xy) und l_3 in der Richtung z senkrecht zur Gleitebene. Er habe ein einfaches kubisches Gitter⁹ mit der Gitterkonstanten λ .

Da bei Kristallen Verfestigung auftritt, welche ihren inneren Zustand gegenüber ihrem anfänglichen Zustand verändert, so dürfen wir, um einen Vergleich mit den verfestigungsfreien amorphen Körpern durchführen zu können, nur sehr kleine plastische Schiebungen (Abgleitungen) $da = dx/l_3$ betrachten und haben somit die Anfangsschubspannung τ_0 als Funktion der plastischen Schubgeschwindigkeit (Gleitgeschwindigkeit) $u = da/dt$ zu berechnen.

Auch eine makroskopisch homogene Verformung ist atomistisch nicht homogen, sondern

⁸ Die unter Benutzung von Ansätzen von R. Becker, E. Orowan, W. G. Burgers u. G. I. Taylor vom Verf. entwickelte Theorie ist in ¹ dargestellt. Wir können hier nur die wesentlichen Tatsachen ohne Begründung anführen.

⁹ Es bereitet keine Schwierigkeiten, die Rechnung für ein allgemeines Gitter durchzuführen. Das ist jedoch für unsere Zwecke nicht erforderlich, da der Zahlenwert der Proportionalitätskonstanten α_1 in (7), die im allgemeinen Fall noch die Gitterparameter enthalten würde, aus Meßergebnissen bestimmt werden muß.

setzt an bestimmten Fehlstellen des Gitters, die längs der Mosaikgrenzen angeordnet sind, örtlich ein, unter Bildung besonderer Atomanordnungen, die als Versetzungen bezeichnet werden. Diese können ohne merkliche Energiezufuhr durch die Mosaikblöcke längs der Gleitrichtung wandern, bis sie an den folgenden Mosaikgrenzen aufgehalten werden. Es seien L_1 bzw. L_2 bzw. L_3 die mittleren Abstände der plastisch wirksamen Fehlstellen in den Richtungen x bzw. y bzw. z , d. h. die mittlere Wanderungstrecke der Versetzungen bzw. die mittlere Ausdehnung der Versetzungen in der Gleitebene senkrecht zur Gleitrichtung bzw. der mittlere Abstand der betätigten Gleitebenen. Dann ist die Zahl der plastisch wirksamen Fehlstellen im Kristall

$$Z = \frac{l_1 l_2 l_3}{L_1 L_2 L_3}.$$

Ist A_T^+ die Aktivierungsenergie für die Bildung einer Versetzung (das +-Zeichen wird aus einem gleich ersichtlichen Grunde benutzt), so ist $\exp(-A_T^+/kT)$ die Boltzmannsche Wahrscheinlichkeit hierfür und

$$dN^+ = \alpha Z e^{-\frac{A_T^+}{kT}} dt \quad (3a)$$

die Zahl der in einem Zeitelement dt gebildeten Versetzungen. α ist eine Konstante der Dimension sec^{-1} .

Ist an jeder Fehlstelle eine Versetzung gebildet worden und gewandert, so beträgt die Verschiebung der oberen gegenüber der unteren Gleitfläche $x = \lambda l_3 / L_3$ (denn jede Gleitebene gibt den Beitrag λ) und die Ableitung $a = x/l_3 = \lambda / L_3$. Eine Versetzung gibt also den Beitrag $\lambda / (L_3 Z)$ zur Ableitung und die dN^+ -Versetzungen (3a) den Beitrag

$$da^+ = \frac{\lambda dN^+}{L_3 Z} = \frac{dN^+}{n Z} \quad \left(n = \frac{L_3}{\lambda}\right), \quad (3b)$$

wobei n die Zahl der Netzebenen bezeichnet, welche auf den mittleren Gleitebenenabstand fallen. Aus (3a) und (3b) ergibt sich die Gleitgeschwindigkeit da^+/dt zu ¹⁰

¹⁰ Diese Beziehung unterscheidet sich um den Faktor $n\lambda/L_2$ von der Beziehung (151) in ¹. Das hat seinen Grund darin, daß dort die Gleitung auf alle Netzebenen gleichmäßig verteilt angenommen wurde (die Berücksichtigung bevorzugter wirksamer Gleitebenen erfolgt erst in Abschn. 15b) und eine Lineardimension in die Konstante α_1 hereingezogen wurde. Diese Konstante hat daher im Gegensatz zu der Konstanten α_1 in (3c) nicht die Dimension einer reziproken Zeit.

$$u^+ = a_1 e^{-\frac{A_T^+}{kT}} \left(a_1 = \frac{\alpha}{n} \right). \quad (3c)$$

Bemerkenswert an dieser Beziehung und von Bedeutung für ihre Anwendung bei amorphen Stoffen ist, daß in ihr nur der mittlere, durch n bestimmte Abstand der betätigten Gleitebenen auftritt, nicht aber die beiden andern Fehlstellenabstände. Eine Änderung derselben ändert zwar die Häufigkeit der Versetzungsbildungen, aber gleichzeitig in umgekehrtem Sinne den Beitrag der gebildeten Versetzungen zur Abgleitung.

Die Aktivierungsenergie ist eine Funktion der wirkenden Schubspannung τ_0 . Geben wir in (3c) der Gleitgeschwindigkeit einen festen Wert, so erhalten wir durch Auflösung nach τ_0 die Temperaturabhängigkeit der zu dieser Geschwindigkeit gehörigen Schubspannung $\tau_0 = \tau_0(T; u)$. Am absoluten Nullpunkt $T=0$ nimmt τ_0 für alle Werte von u denselben Wert τ_0^0 an. Die Versetzungen werden dann rein mechanisch unter Wirkung der äußeren Schubspannung ohne Mitwirkung der thermischen Schwankungen gebildet. Macht man die sicher näherungsweise zutreffende Annahme, die auch durch den ungefähr parabelförmigen Temperaturverlauf von τ_0 bestätigt wird, daß A_T^+ wie bei elastischen Verformungen eines homogenen Kontinuums eine rein quadratische Funktion von $(1 - \tau_0/\tau_0^0)$ ist, so wird

$$A_T^+ = A (1 - \tau_0/\tau_0^0)^2, \quad (3d)$$

wobei A die Bildungsenergie einer Versetzung am absoluten Nullpunkt bezeichnet.

Versetzungen können durch „negative“ thermische Schwankungen auch entgegen der äußeren Schubspannung gebildet werden. Wir bezeichnen diese, da die Bezeichnung negative Versetzungen bereits in anderem Sinne benutzt wird, als gegensinnige Versetzungen. Für ihre in einem Zeitelement dt gebildete Anzahl setzen wir zunächst entsprechend (3a)

$$dN_0^- = \alpha Z e^{-\frac{A_T^-}{kT}} dt, \quad (4a)$$

wo die Aktivierungsenergie A_T^- den Wert

$$A_T^- = A (1 - \tau^0/\tau_0^0)^2 \quad (4b)$$

besitzt. Im Gegensatz zu den in Richtung der Schubspannung gebildeten gleichsinnigen Ver-

setzungen wandern die gegensinnigen Versetzungen nicht von den Fehlstellen weg, an denen sie gebildet wurden, da hierfür wegen der Gegenwirkung der Schubspannung die Wahrscheinlichkeit verschwindend klein ist. Von einer solchen Fehlstelle aus kann ein Gleiten in Richtung der Schubspannung erst dann stattfinden, wenn die gegensinnige Versetzung durch eine positive thermische Schwankung wieder beseitigt und dann durch eine erneute solche Schwankung eine gleichsinnige Versetzung gebildet wurde. Die Zunahme der gleichsinnigen Versetzungen, die tatsächlich zur Abgleitung beitragen, beträgt daher, anstatt dN^+ nach (3a), nur

$$dN = \alpha (Z - N^-) e^{-\frac{A_T^+}{kT}} dt, \quad (5a)$$

wobei N^- die Zahl der im betrachteten Zeitpunkt vorhandenen gegensinnigen Versetzungen bezeichnet. Nun nimmt N^- in einem Zeitelement dt um $\alpha (Z - N^-) \exp(-A_T^+/kT)$ zu und gleichzeitig um $\alpha N^- \exp(-A_T^-/kT)$ ab, insgesamt also um

$$dN^- = \alpha \left((Z - N^-) e^{-\frac{A_T^-}{kT}} - N^- e^{-\frac{A_T^+}{kT}} \right) dt \quad (5b)$$

zu. Für stationäre Zustände mit zeitlich konstanter Gleitgeschwindigkeit ist $dN^- = 0$. Das ist praktisch auch noch der Fall, wenn sich die Gleitgeschwindigkeit innerhalb Zeiten von der Größenordnung der Relaxationszeit (vgl. die Einleitung) nicht merklich ändert. Für unsere Zwecke brauchen wir so rasch veränderliche Vorgänge, welche diese Bedingung nicht erfüllen, nicht in Betracht zu ziehen. Mit $dN^- = 0$ wird dN nach (5a)

$$dN = \alpha \left(Z e^{-\frac{A_T^+}{kT}} - (Z - N^-) e^{-\frac{A_T^-}{kT}} \right) dt. \quad (5c)$$

Nun ist, wie sich in ¹ (Punkt B 12) auf Grund einer thermodynamisch-statistischen Rechnung ergeben hat, N^- schon in einem unbeanspruchten Kristall klein gegenüber Z und erst recht in einem gleitenden Kristall, denn N^- nimmt mit zunehmender Schubspannung ab. Es ist daher in ausreichender Näherung

$$dN = \alpha Z \left(e^{-\frac{A_T^+}{kT}} - e^{-\frac{A_T^-}{kT}} \right) dt = dN^+ - dN_0^-. \quad (6a)$$

Diese Bezeichnung gilt im Gegensatz zu (5c) auch für $\tau_0 = 0$, wofür sie $dN = 0$ ergibt. Die Un-

gültigkeit von (5c) rührt daher, daß für $\tau_0 = 0$ die Beziehungen (5a) und (5b) nicht mehr zutreffen, da dann die für $\tau_0 = 0$ getroffene Unterscheidung der Versetzungen in gleichsinnige Versetzungen, die zur Abgleitung beitragen, und in gleichsinnige Versetzungen, die nicht wandern, hinfällig wird. Die in (6a) gegenüber (5c) durchgeführte Vernachlässigung des Gliedes N^- , die außerhalb der unmittelbaren Umgebung von $\tau_0 = 0$ praktisch belanglos ist, führt also gerade zum richtigen Verhalten beim Grenzübergang $\tau_0 \rightarrow 0$.

Mit (6a) ergibt sich entsprechend (3a—c) für die tatsächliche Gleitgeschwindigkeit

$$u = \alpha_1 \left(e^{-\frac{A_T^+}{kT}} - e^{-\frac{A_T^-}{kT}} \right). \quad (6b)$$

Auf Grund dieses Ergebnisses könnte man geneigt sein, die Gleitgeschwindigkeit als Differenz zweier Geschwindigkeiten u^+ und u^- in Richtung bzw. Gegenrichtung der äußeren Schubspannung aufzufassen. Dies entspricht jedoch, wie die Herleitung von (6b) zeigt, nicht dem wirklichen Sachverhalt. Das negative Glied in (6b) bringt vielmehr zum Ausdruck, daß bestimmte Versetzungsbildungen nicht zum Gleiten führen, da sie Rückbildungen von vorher gebildeten gegenseinnigen Versetzungen darstellen. An Stelle eines gegenseinnigen Gleitens handelt es sich also um eine teilweise Unterdrückung des gleichsinnigen Gleitens. Für $\tau_0 = 0$, wo man von einem eigentlichen Gleiten nicht mehr sprechen kann, d. h. der Übergang von (6a) nach (6b) nur eine formale, aber keine physikalische Bedeutung mehr besitzt, bringt (6b) zum Ausdruck, daß sich die Versetzungsbildungen und Rückbildungen nach beiden Seiten das Gleichgewicht halten.

Die Beziehung (6b) zeigt, wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, einen ganz andern Zusammenhang zwischen Schubspannung und Gleitgeschwindigkeit als die Newtonsche Gleichung für das viskose Fließen (vgl. Abb. 1). Für hinreichend kleine Schubspannungen jedoch erhalten wir in erster Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen u und τ_0 , der mit den Werten von A_T^+ und A_T^- aus (3d) und (4b) lautet:

$$u = \frac{4\alpha_1 A}{\tau_0^0 kT} e^{-\frac{A}{kT}} \tau_0 \quad \text{für } \tau_0 \ll \frac{\tau_0^0}{A/kT}. \quad (7)$$

Für die Viskosität ergibt sich daraus definitionsgemäß

$$\eta = \frac{1}{4\alpha_1} \frac{\tau_0^0}{A/k} T e^{\frac{A}{kT}}. \quad (8)$$

Bei den Kristallen sind die Zahlenwerte der auftretenden Konstanten α_1 , τ_0^0 und A aus geeigneten Meßwerten außerhalb des Gültigkeitsbereiches von (7) berechnet worden (s. weiter unten). Im Bereich der Gültigkeit von (7) könnte man aus den Meßwerten von η und $d\eta/dT$ auch die Konstante vor der e -Funktion und die Aktivierungsenergie A berechnen. Dieses Vorgehen würde jedoch unserem Ziel, die Viskosität auf allgemeine Stoffkonstanten, die mit ihr nicht unmittelbar im Zusammenhang stehen, zurückzuführen, nicht entsprechen. Wir betrachten daher, zunächst unabhängig von den bisherigen Erörterungen, eine atomistisch homogene Verformung des Kristallgitters. Seine Atome seien bezüglich gegenseitiger Tangentialverschiebungen durch ein periodisches Potential Φ mit dem Schwellenwert¹¹ A^* und der Periode λ aneinander gebunden:

$$\Phi = \frac{A^*}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right). \quad (9)$$

Dann ist $d\Phi/dx$ die Schubkraft pro Atom. Da die Zahl der Atome in einer Gleitebene gleich $l_1 l_2 / \lambda^2$ ist, so beträgt die Schubspannung

$$\tau_0^* = \frac{1}{\lambda^2} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{\pi A^*}{\lambda^3} \sin \frac{2\pi x}{\lambda}.$$

Ihr Maximalwert ist

$$\tau_0^{0*} = \frac{\pi A^*}{\lambda^3} = \frac{\pi N_M A^*}{V_M} \quad \left(V_M = \frac{M}{\rho} \right), \quad (10)$$

wo V_M das Molvolumen, M die Molmasse, ρ die Dichte und N_M die Loschmidtsche Zahl bezeichnen. Der Maximalwert von $d\tau_0^*/d(x/\lambda)$ ist gleich dem Schubmodul G . Also wird

$$G = \frac{2\pi^2 N_M A^*}{V_M}. \quad (11)$$

Aus (10) und (11) folgt

$$\tau_0^{0*} = \frac{G}{2\pi} = 0,16 G. \quad (12)$$

¹¹ Alle hier auftretenden Energie- und Schubspannungsgrößen bezeichnen wir zur Unterscheidung von den bisherigen entsprechenden Größen mit einem Stern.

Damit haben wir die Gleichungen gewonnen, mit Hilfe derer wir die allgemeinen Stoffkonstanten G und V_M in die Beziehung (8) für die Viskosität einführen können. Da wir jedoch hier eine atomistisch homogene Verformung des Gitters zugrunde gelegt haben, die bei Kristallen in Wirklichkeit nicht annähernd zutrifft, wie wir oben ausführten, so können wir die Größen A^* und τ_0^0 nicht mit den früheren Größen A und τ_0^0 identifizieren. Wir müssen vielmehr zuerst versuchen, den zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen den einander entsprechenden Größen aufzustellen. Bei den Kristallen benutzen wir hierzu die Meßwerte von G und V_M sowie diejenigen von A und τ_0^0 . Bei den amorphen Stoffen dagegen werden wir ihn auf Grund ihrer Strukturverhältnisse gewinnen.

Messungen, aus denen die Zahlenwerte von α_1 , τ_0 und A berechnet werden können, wurden vorwiegend an Metallen durchgeführt^{1, 12}. Die Werte von A und α_1 sind für alle Metalle nahezu dieselben. Ihre Mittelwerte betragen¹³

$$A = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 50\,000 \text{ cal/Mol}, \quad (13a)$$

$$\alpha_1 = \frac{\alpha}{n} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}. \quad (13b)$$

Die Werte der Schubspannung τ_0 zeigen Unterschiede bis zu einer Größenordnung. Als mittleren Wert können wir

$$\tau_0^0 = 5 \cdot 10^7 \text{ dyn/cm}^2 = 500 \text{ g/mm}^2 \quad (13c)$$

nehmen. Mit den mittleren Werten

$$G = 4 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 = 4000 \text{ kg/mm}^2, \quad (13d)$$

$$V_M = 10 \text{ cm}^3 \quad (13e)$$

wird nach (11) und (12)

$$A^* = 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ erg} = 5000 \text{ cal/Mol}, \quad (14a)$$

$$\tau_0^0 = 6 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 = 600 \text{ kg/mm}^2 \quad (14b)$$

und damit

$$A = 10A^*; \quad \tau_0^0 = 10^{-3} \tau_0^0. \quad (15a, b)$$

Der Unterschied in den Schwellenwerten A und A^* ist leicht zu verstehen¹: Bei der Bildung einer

Versetzung (genauer eines Versetzungspaares) werden mindestens zwei Atompaaire über die Energieschwelle gegeneinander verschoben, und außerdem wird die Umgebung dieser Atompaaire bedeutend mitverzerrt, so daß die gesamte Schwellenenergie gut den 10-fachen Betrag des Wertes annehmen kann, der für ein Atompaar ohne Verzerrung seiner Umgebung, wie er bei homogener Verformung auftritt, aufzuwenden ist. Wesentlich größere Schwierigkeiten, die heute noch nicht ganz überwunden sind, bereitet das Verständnis des großen Unterschieds zwischen τ_0^0 und τ_0^0 . Die Annahme, daß die plastisch wirksamen Fehlstellen (wie Kerben) eine örtliche Erhöhung der Schubspannung gegenüber ihrem Mittelwert über den Kristallquerschnitt bewirken, ist schon früh von Smekal^{13a} in Betracht gezogen worden, hat aber bei dem Kerbwirkungsfaktor 1000 nach (15b) bei Anwendung der klassischen Elastizitätstheorie, welche den Kristall durch ein Kontinuum ersetzt, zu unmöglich großen Kerblängen geführt. Wir sind der Ansicht, daß es bei atomistischen Kerben nicht mehr zulässig ist, die Kontinuums- theorie anzuwenden; an ihre Stelle ist vielmehr eine Theorie unter Berücksichtigung der atomistischen Struktur der Kristalle zu setzen, über welche allerdings noch gar keine Ansätze vorliegen.

Wir wenden uns nun der Konstanten α zu. Um ihren Zahlenwert angeben zu können, muß nach (13b) der durch n bestimmte mittlere Abstand der betätigten Gleitebenen bekannt sein. Genaue Angaben darüber können aus mikroskopischen Beobachtungen, die von Straumanis¹⁴, Andrade¹⁵ und Graf¹⁶ durchgeführt wurden, nicht gewonnen werden, da mit zunehmender Vergrößerung immer feinere Gleitlinien sichtbar werden und daher anzunehmen ist, daß der wirkliche Abstand der wirksamen Gleitebenen unterhalb der mikroskopischen Auflösungsgrenze liegt. Kochendörfer¹ hat n auf Grund folgender Überlegungen berechnet: Nach der Theorie der Versetzungen üben die Versetzungen einer Gleitebene

^{13a} A. Smekal, Handb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. 24, J. Springer, Berlin 1933.

¹⁴ M. Straumanis, Z. Kristallogr. 83, 29 [1932].

¹⁵ E. N. da C. Andrade u. P. J. Hutchings, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 148, 120 [1935]; E. N. da C. Andrade u. R. Roscoe, Proc. phys. Soc. 49, 152 [1937].

¹⁶ L. Graf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 181 [1942]; Z. Physik 121, 73 [1943].

¹² E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität. J. Springer, Berlin 1935.

¹³ Außer in den CGS-Einheiten sind die Zahlenwerte in andern geläufigeren Einheiten angegeben. Diese sind, da sie nur zur Veranschaulichung dienen sollen, meist abgerundet.

abstoßende Kräfte aufeinander aus und können sich daher nur bis auf einen Mindestabstand, der etwa 100λ beträgt, nähern. Damit die Abgleitung, bei welcher ein Kristall bricht, tatsächlich erreicht werden kann, muß dann der Abstand $n\lambda$ der betätigten Gleitebenen einen bestimmten Wert besitzen, der sich zu 30λ ergibt. Damit erhalten wir nach (13b)

$$\alpha = 30 \alpha_1 = 4,5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}. \quad (16)$$

Damit haben wir die Beziehungen, welche wir bei den amorphen Stoffen benötigen, gewonnen. Ehe wir uns diesen zuwenden, untersuchen wir noch, von welcher Größenordnung die Gleitgeschwindigkeit im linearen Teil der (τ_0, u) -Kurve von Kristallen ist. Nach (7) wird mit den Zahlenwerten (13a-c) bei Zimmertemperatur

$$u = 10^{-32} \tau_0 \text{ für } \tau_0 \leq 6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^2 = 6 \text{ g/mm}^2. \quad (17)$$

Der Wert von u ist demnach selbst bei $\tau_0 = 6 \text{ g/mm}^2$ so klein, daß er auch nach sehr langen Zeiten keine meßbaren Verformungen ergeben würde, d. h. ein Kristall sich in diesem Schubspannungsbereich praktisch elastisch verhalten müßte. Demgegenüber hat Chalmers¹⁷ an Zinkkristallen folgendes Ergebnis erhalten:

$$u = 2,4 \cdot 10^{-10} \tau_0 \text{ für } \tau_0 \leq 60 \text{ g/mm}^2. \quad (17a)$$

Erst von dieser Schubspannung an nimmt u in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung¹ exponentiell mit τ_0 zu. Da kaum anzunehmen ist, daß die Beziehung (6b), die sich im Bereich von $u \sim 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ bis $u \sim 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ bewährt hat¹⁸, im Bereich sehr kleiner Gleitgeschwindigkeiten derart stark zu den Beobachtungen in Widerspruch stehen würde, wie es die Beziehungen (17) und (17a) zum Ausdruck bringen, so ist zu vermuten, daß bei sehr kleinen Gleitgeschwindigkeiten ein Vorgang in Erscheinung tritt, der von dem kristallinen Gleiten verschieden ist. Tatsächlich sprechen verschiedene Umstände dafür, daß bei diesem Fließen Atombewegungen längs der Mosaikgrenzen stattfinden¹, die kleine gegenseitige Verschiebungen der Mosaikblöcke als Ganzes zur Folge haben¹⁹. Bei höheren Schubspannungen bzw. Gleitgeschwindigkeiten wird dieses Fließen

von dem eigentlichen kristallinen Gleiten vollkommen überdeckt.

Die Viskosität amorpher Stoffe

Entsprechend den Ausführungen in der Einleitung nehmen wir an, daß sich die Elementarvorgänge beim viskosen Fließen der amorphen Körper qualitativ in gleicher Weise abspielen wie beim Gleiten der Kristalle. Da wir bei letzteren ein einfaches kubisches Gitter zugrunde gelegt haben, müssen wir uns zunächst auf amorphe Stoffe mit kugelförmigen Molekülen beschränken, also hochmolekulare Stoffe mit langen Molekülketten ausschließen. Zu ihnen gehören sicher die Metallschmelzen². Aber auch für bestimmte nichthärtende Harze und Asphalte ist nach Houwink³ die kugelförmige Molekülform als wahrscheinlich anzunehmen. Da die Gläser große Ähnlichkeit mit diesen Stoffen in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen²⁰, so dürfen wir auch bei diesen annehmen, daß ihre Moleküle als statistische Elementarteilchen des Fließens kugelförmig sind. Die gute Bestätigung der auf dieser Annahme aufgebauten Theorie des viskosen Fließens gerade bei Gläsern beweist mittelbar ihre Zulässigkeit.

Ein amorpher Körper besitzt keine strukturell bestimmten Gleitebenen wie ein Kristall. Durch die Schubspannung werden vielmehr entsprechend ihrer Größe und Richtung die Molekülbewegungen, die in einem unbeanspruchten Körper räumlich ungeordnet erfolgen, geordnet, und es bilden sich Fließebenen mit gewissen Unregelmäßigkeiten in molekularen Dimensionen aus²¹.

Quantitativ bestehen zwischen den Kristallen und den amorphen Stoffen wesentliche Unterschiede, die wir nun untersuchen wollen. Die letzteren besitzen im Gegensatz zu den ersteren keine gegenüber ihrer Umgebung ausgezeichneten

¹⁹ Bei den vielkristallinen Stoffen ist das entsprechende Korngrenzenfließen wohl bekannt. Vgl. H. v. Hanffstengel u. H. Hanemann, Z. Metallkunde **30**, 45 [1938]; B. Chalmers, Proc. phys. Soc. **52**, 127 [1940]; C. Zener, Metals Technol. **1946**, Techn. Publ. Nr. 1992; Physic. Rev. **71**, 533 u. **72**, 41 [1947]; C. Crussard, Metal Treatment **14**, 149 [1947].

²⁰ Diese Stoffe werden daher meist als besondere Gruppe behandelt und mit einem Sammelbegriff bezeichnet, wie Gläser, oder normale Gläser (Tammann), oder echte amorphe Stoffe (Houwink).

²¹ Bei inhomogenen Beanspruchungen entstehen, entsprechend der Verteilung der Schubspannung, Fließflächen.

¹⁷ B. Chalmers, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **156**, 427 [1936].

¹⁸ A. Kochendörfer, Z. Metallforsch. **2**, 173 [1947].

Stellen, die als Fehlstellen eine bedeutende Erhöhung der örtlichen Werte der Schubspannung gegenüber ihrem Mittelwert bewirken würden²². Die Molekülanordnung ist, wenn auch nicht streng gesetzmäßig, so doch überall gleichartig. So ist auch die Schubspannung zwar nicht genau homogen wie in einem idealen Kristallgitter, aber gegenüber ihrem Mittelwert viel weniger veränderlich und damit wesentlich homogener als in einem Kristall mit Fehlstellen. Wir können also $\tau_0^0 = \tau_0^*$ setzen. Infolge der Gleichartigkeit aller Stellen eines amorphen Körpers fällt auch die Bevorzugung bestimmter Ebenen als wirksame Fließebenen weg, alle Ebenen sind vielmehr gleichberechtigt. Also ist $n = 1$ und somit nach (13b) und (16) $\alpha_1 = \alpha = 4,5 \cdot 10^{11}$. Von Versetzungen kann man in amorphen Körpern nicht sprechen, da diese geometrisch so geringe Störungen darstellen, daß sie nur bezüglich einer hinreichend idealen Umgebung definiert sind. Ein örtlicher Gleitschritt wandert somit in ihnen auch nicht über mehrere tausend Molekülabstände, wie die Versetzungen in Kristallen. Da die Wanderungsstrecke und ebenso die Ausdehnung eines Gleitschritts senkrecht zur Fließrichtung in der Beziehung (8) für η nicht auftreten, so ist es nicht erforderlich, ihren genauen Wert, der von der Größe einiger weniger Molekülabstände sein wird, zu kennen. Wegen der nur statistischen Ordnung der Moleküle ist die Wirkung eines örtlichen Gleitschritts auf seine Umgebung geringer als bei Kristallen. Die Aktivierungswärme A ist also mindestens gleich A^* und nach (15a) kleiner als $10A^*$, wobei der Schwellenwert A^* bei „homogener“ Verformung hier dann aufzuwenden ist, wenn alle Gleitschritte in einer Fließebene gleichzeitig und nicht statistisch unabhängig voneinander erfolgen. Wir nehmen, vorbehaltlich einer im letzten Abschnitt erfolgenden Begründung, $A = 2,5 A^*$ an. Zusammenfassend haben wir also

$$A = 2,5 A^*; \tau_0 = \tau_0^0; \alpha_1 = 4,5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}. \quad (18a-c)$$

Damit wird nach (11) und (12)

²² Das schließt nicht aus, daß einzelne gegenüber den Moleküldimensionen große „Risse“ vorhanden sind. Diese dürften aber nur für das Reißen maßgebend sein (U. Dehlinger, Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. 2, J. Springer, Berlin 1939) und wegen ihrer geringen Anzahl und relativ unterschiedlichen Beschaffenheit die große Streuung der Meßwerte der Reißfestigkeit (A. Smekal, Ergebn. exakt. Naturwiss. Bd. 15, J. Springer, Berlin 1936) bedingen.

$$\frac{A}{k} = \frac{1,25 V_M G}{\pi^2 R} = 1,52 \cdot 10^{-9} V_M G, \quad (19a)$$

$$\tau_0^0 = 0,16 G, \quad (19b)$$

und aus (8) folgt für die Viskosität

$$\log \eta = \log \left(\frac{\pi R T}{10 \alpha_1 V_M} \right) + \frac{0,54 V_M G}{\pi^2 R T} \quad (20)$$

$$= \log \left(5,8 \cdot 10^{-5} \frac{T}{V_M} \right) + 6,61 \cdot 10^{-10} \frac{V_M G}{T}. \quad (20a)$$

Dabei sind alle Zahlenwerte in CGS-Einheiten einzusetzen, η ergibt sich dann in Poisen. Auf den Einfluß von Änderungen der Zahlenwerte der Konstanten gegenüber den benutzten Werten werden wir im letzten Abschnitt zu sprechen kommen.

Wegen der verschiedenen Verhältnisse einander entsprechender Größe bei Kristallen nach (15a, b) und amorphen Stoffen nach (18a, b) erstreckt sich bei letzteren der lineare Bereich der Fließfunktion (6b) bis zu Schubspannungen, die 1000- bis 10000-mal so groß sind wie bei ersteren, also nach (17) bis zu Werten der Größenordnung 10–1000 kg/mm², je nach dem Molvolumen. Diese Werte sind im allgemeinen größer als diejenigen, bei welchen das laminare Fließen in turbulentes Fließen übergeht, das durch die geschilderten Vorstellungen nicht mehr beschrieben werden kann. Das laminare Gebiet wird jedoch vollständig erfaßt. Würde das viskose Fließen bis zu beliebig großen Geschwindigkeiten laminaren Charakter beibehalten, so müßte die Schubspannung schließlich nur noch logarithmisch mit der Geschwindigkeit zunehmen, wie bei Kristallen schon bei sehr kleinen Geschwindigkeiten.

Die unmittelbare Prüfung der Beziehung (20a) ist zunächst nur in wenigen Fällen möglich, da nur wenige Messungen des Schubmoduls im viskosen Zustand vorliegen. Auch in dem nachfolgend benutzten Beispiel eines Glases stammen die Meßwerte von G und von η aus verschiedenen Quellen. Sie reichen aber aus, um sich ein Urteil über die Richtigkeit von (20) bilden zu können. Bei den Metallschmelzen benutzen wir die aus Messungen des Temperaturkoeffizienten der Viskosität berechneten Werte der Aktivierungsenergie A zur Berechnung von G nach (19a) und vergleichen die damit berechneten Werte von η mit den Meßwerten. Eine Diskussion der benutzten Annahmen und der erhaltenen Ergebnisse erfolgt im folgenden Abschnitt.

Natrium-Calcium-Silikatgläser

In den Tabellen von Landolt-Börnstein^{23a} sind die Meßwerte von η einer Reihe von Gläsern angegeben, welche im wesentlichen die Zusammensetzung $\text{Si}_3\text{O}_7(c\text{Na}_2 + [1 - c]\text{Ca})$ besitzen, wo die Atomkonzentration von Na_2 sich von $c = 1$ (Glas Nr. 1) bis $c = 0,5$ (Glas Nr. 11) ändert. In geringen Mengen sind noch Magnesium, Aluminium und Eisen enthalten. Da das Molekulargewicht von Na_2 46, das von Ca 40,1 beträgt, so ändert sich das Molekulargewicht der Gläser nur wenig mit ihrem Na_2 - bzw. Ca -Gehalt; es beträgt im Mittel 240. Die mittlere Dichte dieser Gläser können wir zu 2,6 nehmen und haben somit

$$V_M = 92,4 \text{ cm}^3. \quad (21a)$$

Der Schubmodul verschiedener Gläser ist gleichfalls bei Landolt-Börnstein^{23b} angegeben. Wir benutzen den Wert für das Natrium-Kalium-Calcium-Glas Nr. 714, der bei Zimmertemperatur $2690 \text{ kg/mm}^2 = 2,64 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ beträgt. Er dürfte den wirklichen Werten der obigen Gläser Nr. 1–11 sehr nahe kommen. (Die Werte für die übrigen in^{23b} angeführten Gläser mit wesentlich anderer Zusammensetzung als der der zuerst genannten Gläser liegen zwischen 2000 und 3000 kg/mm^2 .) Für die Temperaturabhängigkeit von G nehmen wir diejenige für den Elastizitätsmodul E , die für das Glas Nr. 714 bis 400° angegeben ist durch die Werte von γ , wenn gesetzt wird

$$G_t = G_{20}(1 - 10^{-4}\gamma), \quad G_{20} = 2,64 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, \quad (21b)$$

wo t die Temperatur in Grad Celsius bezeichnet. Von 100 bis 400° ist der Temperaturkoeffizient von γ genau konstant und hat den Wert 4,15. Wir nehmen an, daß diese lineare Zunahme von γ , die nach (21b) eine lineare Abnahme von G zur Folge hat, auch für die höheren Temperaturen, bei denen die Viskositätsmessungen vorliegen, bestehen bleibt. Mit dem Wert $\gamma = 332$ bei $t = 100^\circ$ wird dann

$$\gamma = 4,15t - 83 \quad \text{für } t \geq 100^\circ. \quad (21c)$$

^{23a} Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Erg.Bd. I, S. 128, J. Springer, Berlin 1927.

^{23b} Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1, S. 82, J. Springer, Berlin 1923.

Der Verlauf von G mit t ist in Abb. 2 gezeichnet. Man sieht, daß G bei 1400° etwa auf die Hälfte des Wertes bei 500° und das 0,4-fache des Wertes bei 20° abgenommen hat.

Mit den Zahlenwerten (21a–c) ergibt (20a) den in Abb. 2 durch die ausgezogene, mit ber. bezeichnete Kurve dargestellten Verlauf von $\log \eta$ mit der Temperatur. Die gestrichelt gezeichneten Kurven geben die Meßergebnisse der oben genannten Gläser 1 und 11 wieder.

Nach (19a) ist die Aktivierungsenergie A proportional zum Schubmodul. Ihr Temperaturverlauf ist also durch dieselbe Kurve gegeben wie der

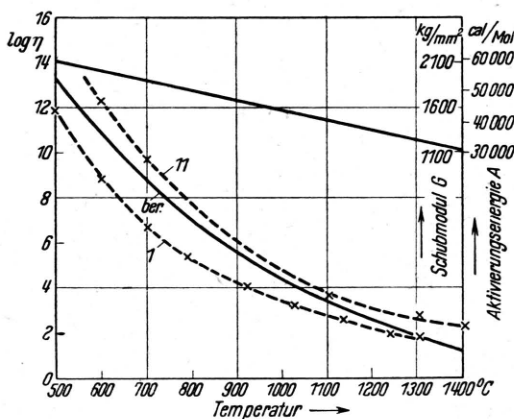


Abb. 2. Temperaturverlauf des Logarithmus der Zähigkeit eines Glases, berechnet nach (20a) mit den Zahlenwerten (21a–c). $\times$ Meßwerte der Gläser Nr. 1 und 11 nach Landolt-Börnstein^{23a}. Die Gerade gibt den Temperaturverlauf des Schubmoduls bzw. der Aktivierungsenergie an, berechnet nach (21b, c) bzw. (19a).

von G , der zugehörige Maßstab ist in Abb. 2 eingetragen. Man sieht, daß A Werte zwischen etwa 60000 cal/Mol bei 500° und 30000 cal/Mol bei 1400° annimmt, also von derselben Größenordnung ist wie bei Kristallen nach (13a).

Metallschmelzen

Bei diesen wurden zunächst nach (19a) aus den Meßwerten von V_M und A/k die Werte von G berechnet und mit ihnen nach (20) die Werte von $\log \eta$ am Schmelzpunkt T_s . Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Auch bei den Metallschmelzen betragen somit die Werte des Schubmoduls das 0,3- bis 0,5-fache der Werte im festen Zustand, wie es den Erwartungen entspricht.

Metall	T_s °K	A/k	V_M cm ³	G 10 ¹¹ $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$	$\log \eta$	$\log \eta$	$\log \eta$
Quecksilb.	234,3	604	14,7	0,27	-1,91	-1,69	-1,60
Zinn	505	1310	17,0	0,50	-1,64	-1,71	-1,64
Cadmium	594	1260	14,1	0,58	-1,69	-1,83	-1,75
Blei	600	1560	19,5	0,53	-1,62	-1,57	-1,76
Kupfer	1356	2870	7,58	2,47	-1,07	-1,47	-1,58
Meßwerte M, oder berechnet nach	}	M ²	M ²	M ^{23b}	(19a)	(20a)	M ²
							ber. ²

Tab. 1. Viskositätswerte von Metallen am Schmelzpunkt.

Diskussion der Ergebnisse Folgerungen

Aus Abb. 2 und Tab. 1 ist zu ersehen, daß bei beiden Stoffgruppen die Meßergebnisse gut wiedergegeben werden. Ehe wir hieraus Schlüsse ziehen, wollen wir die Verhältnisse näher untersuchen.

Die Beziehung (20) hat die allgemeine Form

$$\log \eta = \log B + \log T + \frac{0,434 A(T)}{k T}, \quad (22)$$

wo $A(T)$ die im allgemeinen von der Temperatur abhängige Aktivierungsenergie, B eine Konstante von der Dimension $\text{erg} \cdot \text{sec}/\text{cm}^3$ bezeichnet. Für die betrachteten Gläser ist zahlenmäßig

$$\log B = -6,2. \quad (22a)$$

Unter Berücksichtigung der linearen Temperaturabhängigkeit von A nach (19a) und (21b, c) kann (22) in der Form

$$\log \eta = \log B_0 + \log T + \frac{0,434 A_0}{k T} \quad (23)$$

geschrieben werden, wobei sich zahlenmäßig für die Gläser ergibt

$$\log B_0 = -12,9; \quad A_0 = 83000 \text{ cal/Mol.} \quad (23a)$$

Dabei bezeichnet A_0 die nach $T = 0$ linear extrapolierte Aktivierungsenergie. Sie wird im allgemeinen nicht mit der wirklichen Aktivierungsenergie am absoluten Nullpunkt übereinstimmen, da die Temperaturabhängigkeit von A bzw. G im allgemeinen nicht im ganzen Temperaturbereich linear sein wird. (23) ist die im Linearitätsbereich von A mathematisch eindeutige Darstellung von

$\log \eta$, bei welcher der Faktor von $1/T$ temperaturunabhängig ist. Demgegenüber ist (22) die physikalisch richtige Darstellung, bei welcher A die wirkliche Aktivierungsenergie bezeichnet. (23) ist eine der verschiedenen empirisch zur Darstellung des Temperaturverlaufs der Viskosität aufgestellten Formen^{2,3}. Bei geeigneter Wahl der Konstanten kann durch sie ein umfangreiches experimentelles Material gut wiedergegeben werden. Zur Wiedergabe der experimentellen Kurven der oben betrachteten Gläser Nr. 1—11, deren Grenzkurven in Abb. 2 gezeichnet sind, würden sich Zahlenwerte ergeben, die nur wenig von den Werten (23a) verschieden sind, zur Wiedergabe der mittleren Kurve fast genau diese Werte.

Ein Vergleich von (22a) mit (23a) zeigt, daß die Darstellung der Meßergebnisse durch (23) zu Werten von B und A führt, die wesentlich von den tatsächlichen Werten verschieden sind. Die Interpretation empirischer Formeln kann somit zu Schlußfolgerungen Anlaß geben, die den wirklichen Verhältnissen nicht entsprechen.

Wir müssen noch nachprüfen, ob die Zahlenwerte der Konstanten A/A^* und α_1 nicht wesentlich von den theoretisch nahegelegten Werten (18a) und (18c) verschieden sein dürfen, ohne daß die Wiedergabe der Meßergebnisse verloren geht. Wäre dies der Fall, so würde die Bestätigung von (20) noch kein hinreichendes Kriterium für die Richtigkeit der benutzten Vorstellungen bilden. Man überzeugt sich jedoch leicht, daß das nicht der Fall ist. Ändern wir z. B. A/A^* , so muß, um bei einer bestimmten Temperatur wieder Übereinstimmung von $\log \eta$ mit dem Meßwert zu erhalten, α_1 entsprechend geändert werden. Nehmen wir z. B. für A/A^* den Wert 2,0 an Stelle von 2,5, so muß α_1 den gegenüber (18c) um den Faktor $2 \cdot 10^3$ kleineren Wert $2,2 \cdot 10^8$ erhalten, damit sich bei 500° wieder $\log \eta = 13,3$ ergibt. Dann ergibt sich aber bei 1200° für $\log \eta$ an Stelle des Wertes 2,55 der Wert 4,75, der nach Abb. 2 gegenüber den Meßwerten wesentlich zu groß ist. Auch bei den Metallschmelzen werden dann die berechneten gegenüber den beobachteten Werten wesentlich zu groß. Man sieht also, daß nur geringfügige Abweichungen der Werte von A/A^* und α_1 gegenüber den benutzten, theoretisch begründeten Werten zulässig sind.

Die nach (20) berechnete Kurve weicht von den in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven systematisch etwas ab. Das dürfte daher rühren, daß der Schub-

modul nicht genau linear mit der Temperatur abfällt. Schon ganz geringe Änderungen von G würden genügen, um die berechnete Kurve genau mit der gemessenen Kurve eines Glases mittlerer Nummer (etwa 6 oder 7) zur Übereinstimmung zu bringen. Solange es jedoch keine unmittelbaren Verfahren zur Bestimmung der wirklichen Werte von G gibt, ist es unangebracht, solche Änderungen näher zu diskutieren, um so mehr, als die verschiedenen, in den Tabellen von Landolt-Börnstein verzeichneten Gläser im einzelnen recht bedeutende Unterschiede gegeneinander aufweisen. Insbesondere gibt es Gläser, deren Temperaturkurven von $\log \eta$ bei höheren Temperaturen etwa dieselbe Neigung besitzen wie die berechnete Kurve, so daß auch die durch die geringere Neigung der in Abb. 2 gezeichneten experimentellen Kurven bedingte größere Abweichung von der berechneten Kurve in diesem Temperaturgebiet nicht allgemeiner Natur ist.

Beim Vergleich der Ergebnisse bei den Metallschmelzen ist zu berücksichtigen, daß α_1 nicht für alle Metalle genau denselben Wert zu besitzen braucht. Schon bei den Kristallen haben sich Unterschiede der Einzelwerte von $\log \alpha_1$ bis zu 15% gegenüber dem Mittelwert 10,2 nach (13b) ergeben. Bei den Schmelzen besteht nach Tab. 1 der größte Unterschied des berechneten gegenüber dem gemessenen Wert von $\log \eta$ bei Kupfer; er beträgt 0,4. Dieser Unterschied könnte bereits durch eine Änderung von $\log \alpha_1$ um 3,5% des Wertes 11,6 nach (18c) beseitigt werden.

Wir haben somit das Ergebnis erhalten, daß die experimentellen Befunde bei den Gläsern und den Metallschmelzen gleichzeitig nur dann richtig wiedergegeben werden, wenn die Konstanten A/A^* und α_1 bis auf geringe Abweichungen die theoretisch begründeten, und der Schubmodul G die aus den Meßwerten zwanglos extrapolierten Werte erhalten. Wir haben dabei bei den Gläsern nur Meßwerte benutzt, die mit der Viskosität nicht unmittelbar im Zusammenhang stehen, und bei den Metallen (mittelbar) nur die Temperaturkoeffizienten der Viskosität, die von ihren Werten selbst grundsätzlich unabhängig sind. In Anbetracht dessen, daß auf diese Weise bei beiden Stoffgruppen mit größenordnungsmäßig verschiedener Viskosität nicht nur der allgemeine Temperaturverlauf derselben, sondern auch ihre absoluten Werte in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten berechnet werden könnten, darf wohl geschlossen

werden, daß die gebildeten Vorstellungen und ihre quantitative Formulierung richtig sind.

Wir vergleichen nun die vorliegende mit den bisherigen Theorien. Diese betrachten nur einfache Flüssigkeiten (die zähen Stoffe sind hier zum erstenmal mit einbezogen und enthalten die Aktivierungsenergie stets als theoretisch unbestimmte Konstante, deren Zahlenwert aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmt werden muß). Wir können uns dabei auf die Theorie von Eucken² beschränken, da sie am allgemeinsten ist und die Ergebnisse der andern Theorien, unter denen insbesondere diejenige von Andrade²⁴ zu erwähnen ist, als Sonderfälle enthält. Die nach ihr unter Benutzung der auch von uns verwendeten Werte der Aktivierungsenergie A berechneten Werte von $\log \eta$ sind in Tab. 1 eingetragen. Wie man sieht, weisen diese durchschnittlich dieselben Unterschiede gegenüber den gemessenen Werten von $\log \eta$ auf ($\sim 7\%$) wie die nach (20a) berechneten Werte²⁵; die Verteilung der Abweichungen nach Größe und Vorzeichen über die einzelnen Stoffe ist jedoch in beiden Fällen verschieden.

Die Grundlage der Theorie von Eucken bildet die kinetische Theorie der Selbstdiffusion von Schäfer²⁶. Diese benutzt die Vorstellung, daß sich die diffundierenden Moleküle längs der in der Flüssigkeit vorhandenen „Löcher“ bewegen. Diese Theorie ist an sich ohne Beziehung zur Viskosität. Die Verbindung zu dieser erfolgt über den bei der Diffusion wirksamen Reibungswiderstand vermittels der Stokesschen Beziehung. Diese Beziehung ist rein phänomenologisch und gibt über den kinetischen Ursprung der Viskosität ebenfalls keine Auskunft. Durch die richtige Wiedergabe der Viskosität von Metallschmelzen ist also erwiesen, daß die Theorie der Selbstdiffusion richtig ist (was außerdem durch Diffusionsmessungen selbst gezeigt wird) und daß die verbindende Stokessche Beziehung angewendet werden kann, was in diesem Falle nicht ohne weiteres sichergestellt ist, da die diffundierenden Teilchen nicht groß gegenüber den Lösungsmittelmolekülen, sondern mit ihnen identisch sind. Demgegenüber stellt unsere Theorie eine unmittelbare, ele-

²⁴ E. N. da C. Andrade, *Philos. Mag. J. Sci.* **17**, 497 [1934].

²⁵ Ein überdurchschnittlich großer Fehler von 27%, wie er sich nach (20a) für Kupfer ergibt, tritt hierbei jedoch nicht auf.

²⁶ K. Schäfer, *Kolloid-Z.* **100**, 313 [1942].

mentare Theorie der Viskosität dar. Die ihr zugrunde liegenden Vorstellungen dürften wohl hinreichend als zutreffend erwiesen worden sein. Zusammenfassend können wir also sagen, daß das viskose Fließen amorpher Körper im zähen und flüssigen Zustand wie das kristalline Gleiten durch thermisch ausgelöste scherungsartige Atomverschiebungen zustande kommt. Die Aktivierungsenergie ist durch die Schubelastizität be-

stimmt, die gegenüber diesen kurzzeitigen Vorgängen auch im viskosen Zustand vorhanden ist. Die quantitativen Unterschiede zwischen dem viskosen Fließen und dem kristallinen Gleiten sind durch die verschiedenen Strukturverhältnisse in beiden Fällen bedingt.

Hrn. Prof. Dr. U. Dehlinger und Hr. Prof. Dr. E. Fues danke ich bestens für wertvolle Diskussionen.

Mediumrückwirkung und akustische Strahlungsdämpfung für ein kreisförmiges Plättchen

Von HANS BRAUMANN †

(Z. Naturforschg. 3a, 340—350 [1948]; eingegangen am 5. September 1947*)

Zur Berechnung des Schallfeldes eines kreisförmigen Plättchens, welches kleine harmonische Schwingungen in Richtung seiner Achse ausführt, wird zunächst die akustische Wellengleichung in Bipolarkoordinaten umgeschrieben. Falls das akustische Medium als inkompressibel angesehen werden kann, führt die Wellengleichung auf die Potentialgleichung, welche exakt gelöst wird. Es ergibt sich, daß das Medium so auf das Plättchen zurückwirkt, als wäre dessen Masse um $8R^3\varrho_0/3$ erhöht (R Plättchenradius, ϱ_0 Dichte des Mediums). Bei kompressiblem Medium kommt zu dieser konservativen Rückwirkung noch die Strahlungsdämpfung hinzu. Für das Zeitmittel der abgestrahlten Leistung ergibt sich angenähert $8R^6\varrho_0\omega^4 V^2/27\pi c^3$ (ω Kreisfrequenz, V Geschwindigkeitsamplitude des Plättchens, c Schallgeschwindigkeit).

Ein dünnes, starres, kreisförmiges, ebenes Plättchen (Abb. 1) vom Radius R , dessen Mittelpunkt mit dem Ursprung und dessen Ebene mit der YZ -Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems zusammenfällt, führe im akustischen Sinne kleine harmonische Schwingungen in der X -Richtung aus. Sei V die Geschwindigkeitsamplitude des Plättchens, so gilt dann für dessen

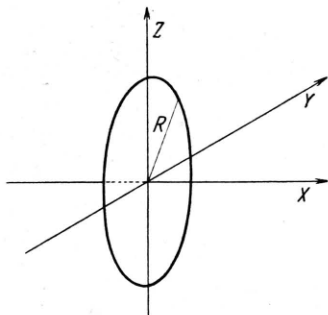


Abb. 1. Lage des schwingenden Plättchens im rechtwinkligen Koordinatensystem.

tensystems zusammenfällt, führe im akustischen Sinne kleine harmonische Schwingungen in der X -Richtung aus. Sei V die Geschwindigkeitsamplitude des Plättchens, so gilt dann für dessen

* Der Redaktion zugegangen von Dr. W. Schüle, Stuttgart-Degerloch, Oberer Wald 3.

x -Koordinate ξ (Elongation des Plättchens) in der üblichen komplexen Schreibweise

$$\xi = V e^{i\omega t},$$

wo ω die Kreisfrequenz der Schwingungen bedeutet.

Der ganze Raum sei mit einem homogenen akustischen Medium der mittleren Dichte ϱ_0 und der Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit c erfüllt. Wir stellen uns die Aufgabe, die Kräfte zu berechnen, mit welchen das mit der Kreisfrequenz ω periodische Schallfeld auf das Plättchen zurückwirkt.

Das Geschwindigkeitspotential des Schallfeldes setzen wir wie üblich in der Form

$$\Phi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{i\omega t} \quad (1)$$

an. Φ genügt bekanntlich¹ der Wellengleichung

$$\Delta\Phi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}, \text{ woraus für } \psi \text{ das Bestehen der Schwingungsgleichung}$$

$$\Delta\psi + k^2 \psi = 0, \quad k = \omega/c \quad (2)$$

folgt.

¹ S. z. B. O. Heymann, Akust. Z. 2, 193 [1937].