

Herstellung und rheologische Eigenschaften von porösen Kalk-Natron-Silicatschmelzen

vorgelegt von
Diplom-Mineralogin
Martina Thies
aus Hannover

Von der Fakultät III Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. sc. tech. L.-G. Fleischer

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Schubert

Gutachter: PD Dr.-Ing. Joachim Deubener

Gutachter: Prof. Dr. Sharon Webb

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15.07.2002

Berlin 2002

D 83

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Deubener für die Anregung zu diesem Thema und die Betreuung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Schubert und Frau Prof. Dr. S. Webb danke ich für die Ausfertigung der Gutachten. Sowie Herrn Prof. Dr. L.G. Fleischer für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Für das dem Thema entgegengebrachte Interesse und viele weiterführende Anregungen möchte ich Frau Prof. Dr. S. Webb an dieser Stelle nochmals besonders danken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffwissenschaften und – technologien für die gute Zusammenarbeit bedanken. Namentlich möchte ich mich bei Kai Weisser für die Lösungen der vielen kleinen und großen elektrotechnischen Probleme an der servohydraulischen Prüfmaschine bedanken. Für die dilatometrischen T_g - Messungen möchte ich mich bei Ingrid Gärtner und Ingrid Sauer bedanken. Frau Sauer danke ich auch für die raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium ermöglichten und mich auch während der Promotion unterstützt haben.

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das rheologische Verhalten von porösen Glasschmelzen untersucht. Für die Untersuchungen wurden Gläser mit Floatglaszusammensetzung mit den Verfahren Sintern, Schäumen und Aufschmelzen hergestellt. Es wurden Porenvolumen von 0 – 60 Vol.-% eingestellt. Gläser, die durch Schäumen hergestellt wurden, zeigten zusätzlich 5 - 15 Vol.-% nadelförmige Kristalle.

Die rheologischen Messungen wurden isotherm bei 574°C, bei der eine Newton'sche Viskosität von 10^{11} Pa s für die poren- und kristallfreie Glasschmelze bestimmt wurde, mit Hilfe der Zylinderstauchmethode durchgeführt. Es wurde sowohl das Newton'sche und nicht-Newton'sche Fließverhalten in Abhängigkeit der Porosität untersucht. Für poröse Gläser, die durch Sintern und Aufschmelzen hergestellt wurden, wurde eine exponentielle Abnahme der Newton'schen Viskosität mit steigender Porosität beobachtet. Die Fließkurven dieser Glasschmelzen sind strukturviskos und verschieben sich in Abhängigkeit von der Porosität zu niedrigeren Viskositätswerten. Die Fließkurven der Glasschmelzen mit Poren und Kristallen (Schaumverfahren) zeigen einen zweistufigen Verlauf, deren erste Stufe auf das Verhalten nadelförmiger Kristalle zurückgeführt wird. Auch diese Fließkurven werden mit steigender Porosität zu niedrigeren Viskositätswerten verschoben. Zudem wurde eine Abnahme des Spannungsaufbaumoduls und der Heißrissfestigkeit mit zunehmender Porosität beobachtet.

Unter Einbeziehung von Literaturdaten wird ein Modell für das Fließverhalten von Glasschmelzen mit homogen verteilten und nicht in Wechselwirkung tretenden Einschlüssen vorgestellt. Danach führen Einschlüsse zu mindestens einem zusätzlichen strukturviskosen Effekt. Dieser Effekt wird bei Poren von der Kapillaritätszahl Ca bei Kristallen von der Morphologie beeinflusst.

Schmelzen, die sowohl Kristalle als auch Poren enthalten, können eine dreistufige Fließkurve zeigen. Die erste Stufe ist durch den Beginn der Porendeformation gekennzeichnet. Die zweite Stufe wird durch eine Ausrichtung der Kristalleinschlüsse und die dritte Stufe durch eine Orientierung der Matrix-Fließeinheiten verursacht.

Abstract

In this work the rheological properties of porous glass melts have been studied. For the experiments glasses with float glass composition were prepared by sintering, foaming and melting. Pore volumes of 0 – 60 Vol.-% were set on. In the glasses prepared by foaming an additional needle shaped crystal fraction of 5 – 15 Vol.-% was observed.

The rheological properties were measured isothermally at 574°C using the cylinder compression method. At this temperature the inclusion-free glass melt shows a Newtonian viscosity of 10^{11} Pa s. Both, the Newtonian and non – Newtonian flow behaviour were studied as a function of the porosity. The Newtonian viscosity of the porous glass melts, prepared by sintering and melting, decreases exponentially with increasing porosity. The flow curves of these glass melts are one step shear thinning and are shifted by a strain rate independent factor to lower viscosity values. The flow curves of glass melts with pores and crystals show two-step shear thinning behaviour due to the needle shaped crystals. Also these flow curves are shifted with increasing porosity to lower viscosity values. The stress generation modulus and the stiffness resistance (brittleness) also depend on porosity.

A model for the flow behaviour of glass melts for the case of inclusions with an homogeneous distribution and with no interaction between the inclusions was developed using published results as well as results of this study. The flow behaviour of a homogeneous glass melt shows a two-step shear thinning curve if the melt contains only one type of inclusion (pores or crystals). If pores are included in the melt, the flow behaviour depends on the capillary number Ca . The flow curves of melts including crystals are determined by the shape and size of the crystals.

A melt, which contains both pores and crystals, shows a three-step shear-thinning curve. The first step is caused by the viscosity increase due to the pores at $Ca < 1$.

The second step depends on the shear-thinning effect of the suspended crystals; and the shear-thinning of the glass melt creates the third step.

Inhaltsverzeichnis

0	Definitionen	0
1	Einführung und Problemstellung	1
1.1	Bedeutung der rheologischen Eigenschaften von Silicatschmelzen	1
1.2	Stand der Forschung	2
1.2.1	Teilkristalline Schmelzen	2
1.2.2	Entmischte Schmelzen	3
1.2.3	Poröse Schmelzen	4
1.3	Zielsetzung	5
2	Theoretischen Grundlagen	6
2.1	Rheologische Eigenschaften einphasiger Glasschmelzen	6
2.2	Rheologische Eigenschaften mehrphasiger Glasschmelzen	14
3	Bestimmung rheologischer Parameter mit der Zylinderstauchmethode	23
3.1	Meßmethode	23
3.2	Kalibrierung der MTS	30
4	Probenherstellung und Charakterisierung	31
4.1	Auswahl des Glassystems	31
4.2	Probenherstellung	35
4.3	Gefügecharakterisierung poröser Gläser	39
4.3.1	Gefüge der Sintergläser und des Aufschmelzglases	39
4.3.2	Gefüge der Schaumgläser	44
5	Rheologische Ergebnisse	56
5.1	Poröse Gläser nach dem Sinter- und Aufschmelzverfahren	56
5.1.1	Spannungsaufbaumodul	56

5.1.2	Viskosität	57
5.1.3	Heißrissfestigkeit	61
5.2	Poröse Glasschmelzen nach Verfahren Schäumen	62
5.2.1	Spannungsaufbaumodul	62
5.2.2	Viskosität	63
5.2.3	Heißrissfestigkeit	65
6	Diskussion	67
6.1	Spannungsaufbaumodul	67
6.2	Viskosität	68
6.3	Heißrissfestigkeit	81
7	Einfluss von Einschlüssen auf das Fließverhalten von Glasschmelzen - zusammenfassende Diskussion	85
8	Zusammenfassung	87
9	Abkürzungsverzeichnis	90
10	Literatur	94

0 Definitionen

Aufgrund der unterschiedlichen Verwendung des Begriffes „Pore“ und „Blase“ in den verschiedenen Feldern der Glastechnologie, Petrologie und Geologie werden hier zunächst Definitionen dieser Begriffe gegeben [1,2]:

Blase:

Ein kleines Volumen Dampf mit einem Oberflächenfilm von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, von der es erzeugt wird.

Jedes kleine Volumen von Gas oder Dampf, das von einer Flüssigkeit umgeben ist. Die Oberflächenspannung hat den Effekt, dass alle Blasen sphärisch sind, wenn keine äußeren Kräfte auf sie einwirken.

Pore:

Jeder kleine Hohlraum in einem Feststoff oder Formteil.

Ein kleiner Hohlraum oder Durchgang in einem Gestein oder Boden, der mit Gas oder Wasser gefüllt sein kann.

In dieser Arbeit wird abweichend von diesen Definitionen aus Gründen der Vereinfachung unabhängig vom jeweiligen Aggregatzustand der das Gasvolumen umgebenden Phase (d.h. Glas (fest) und Schmelze (flüssig)) ausschließlich der Begriff Pore verwendet.

1 Einführung und Problemstellung

1.1 Bedeutung der rheologischen Eigenschaften von Silicatschmelzen

Die Kenntnis der rheologischen Eigenschaften ist eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung und Formgebung von Glas. Glasschmelzen können in einphasige (homogene) und mehrphasige (heterogene) Schmelzen eingeteilt werden. Während eine einphasige Schmelze aus einer einzelnen flüssigen Phase besteht, enthalten mehrphasige Schmelzen feste, flüssige oder gasförmige Einschlüsse. Mehrphasige Schmelzen können somit als Suspensionen verstanden werden, wobei der Anteil der suspendierten Phase stark variieren kann.

Die Rheologie einphasiger Schmelzen leitet sich im wesentlichen von ihren physikochemischen Eigenschaften ab. Bei mehrphasigen Schmelzen sind zusätzliche Gefügeparameter wirksam.

Die Herstellung von Massengläsern beruht auf der Erschmelzung eines Gemenges und der Formgebung der homogenen Schmelze. Hierbei liegen mehrphasige Schmelzen im Herstellungsprozess in der Rauhschmelze und bei der Läuterung vor. Bei der anschließenden Formgebung der homogenen Glasschmelze sind die rheologischen Eigenschaften der Schmelze ein entscheidendes Kriterium für deren Verarbeitbarkeit.

Spezielle Gläser wie Glaskeramiken, Schaumgläser und Sintergläser werden durch Heißformgebung teilkristalliner oder poröser Vorformen hergestellt.

Bei geologischen Schmelzen liegen hauptsächlich mehrphasige Schmelzsysteme vor. Lava- oder Magmaschmelzen enthalten volatile Komponenten, Poren und Kristalle. Die rheologischen Eigenschaften dieser mehrphasigen Schmelzen beeinflussen das Fließverhalten von Lava, das Eruptionsverhalten von Vulkanen und die P,T-Bedingungen der Schmelzfraktionierung von Magma. Die Kenntnisse der Zusammenhänge von Schmelze und Einschlüssen auf die rheologischen Eigenschaften sind ein weiterer Schritt zum Verständnis der Geschehnisse im inneren der Erde.

Die rheologischen Eigenschaften von mehrphasigen Schmelzen werden somit durch die physikochemischen Eigenschaften der Schmelzmatrix und das Verhalten der suspendierten Phasen bestimmt. Im folgenden sollen nur die Gefügeparameter betrachtet werden.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Teilkristalline Schmelzen

In der Literatur finden sich verschiedene Beispiele, die über eine Erhöhung der Newton'schen Viskosität in Folge suspendierter Kristalle berichten. Für eine $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Glasschmelze haben z.B. Yamana et al. [Yam1973] und Pawner et al. [Pew1989] den Einfluss von Keimbildung und Kristallisation auf das viskoelastische Verhalten untersucht. Sie zeigen für isotherme Versuchsbedingungen einen Anstieg der Newton'schen Viskosität mit zunehmenden Kristallanteil. Abgesehen von der Größe und dem Volumenanteil der Kristalle ist die Morphologie entscheidend für die Höhe des Viskositätsanstieges [Pew1989]. Auch Habeck et al. [Hab1990] bestimmen für eine teilkristalline Zerodur-Glaskeramikschemelze eine Abhängigkeit der Erhöhung der Newton'schen Viskosität von der Größe der Kristalle. Lejeune et al. [Lej1995] berichten ebenfalls über einen Anstieg der Newton'schen Viskosität mit steigenden Kristallvolumina für $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Glasschmelzen und $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ Schmelzen bis 40 Vol.-%. Während sich die Newton'sche Viskosität bis zu einem Kristallanteil von 40 Vol.-% um eine Größenordnung erhöht, werden bis zu einem Kristallgehalt von ca. 60 Vol.-% Erhöhungen bis zu sechs Größenordnungen beobachtet. Im Bereich konzentrierter Suspensionen (40 – 60 Vol.-%) wird ausschließlich nicht-Newton'sches Fließen beobachtet. Für Viskositäten größer 10^9 Pa s verhalten sich diese Schmelzen mit Kristallanteilen größer 40 Vol.-% wie eine Bingham'sche Flüssigkeit. Bei Kristallgehalten größer 60 Vol.-% wird ein Verhalten vergleichbar mit einem Feststoffes bestimmt [Lej1995]. Saar et al. [Saa2001] haben ein 3-dimensionales numerisches Model für das Auftreten einer Fließgrenze von Kristall-Schmelz-Suspensionen entwickelt. Diese Simulation verdeutlicht, dass die Fließgrenze vom Habitus der Kristalle und ihrer Lage zueinander abhängig ist. Dies bedeutet, dass schon bei relativ geringen Kristallvolumen Bingham'sches Fließen beobachtet werden kann, wenn eine netzförmige Kristallanordnung in der Schmelze vorliegt.

In Suspensionen mit einer homogenen Kristallverteilung führen nicht isometrische Kristalle in einer Glasschmelze zu einem zweistufigen Fließverhalten. Dies hat Deubener [Deu1997] an teilkristallinen $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Glasschmelzen (Kristallanteil < 36 Vol.-%) mit Hilfe der Zylinderstauchmethode beobachtet. Yue et al. [Yue1999] haben dieses Verhalten für die Extrusion von Fluoroapatitglasschmelzen bestätigt. Die erste Stufe des strukturviskosen Fließens wird auf das Ausrichten der Kristalle im

Scherfeld zurückgeführt. Die zweite Stufe ist durch das nicht-Newton'sche Verhalten der Glasmatrix bestimmt [Deu1997].

1.2.2 Entmischte Schmelzen

Untersuchungen zum Einfluss der Phasentrennung auf die Spannungsabhängigkeit der Viskosität wurden von Li und Uhlmann [Li1970] mit Hilfe der Fadenziehmethode für eine Borosilicatglasschmelze des Pyrextyps und eine binäre Natrium-Silicatglasschmelze der Zusammensetzung $14\text{Na}_2\text{O}\cdot 86\text{SiO}_2$ durchgeführt. Für die binäre Glasschmelze bestimmten sie eine Erhöhung der Viskosität mit steigendem Anteil, Größe und Morphologie der zweiten Phase. Für die Borosilicatschmelze konnten sie keinen Einfluss auf die Viskosität messen. Auch Simmons et al. [Sim1974] beobachteten für zwei verschiedene Borosilicatgläser mittels der Fadenziehmethode eine Viskositätserhöhung mit steigender Größe der entmischten Bereiche. Habeck et. al. [Hab1990] haben an Glasschmelzen des Systems $\text{PbO}\text{-B}_2\text{O}_3$ mit Hilfe der Zylinderstauchmethode sowohl das Newton'sche als auch das nicht-Newton'sche Fließverhalten untersucht. PbO -haltige Boratschmelzen entmischen im Bereich von 0,1-20 mol.-% PbO . Gläser mit PbO -Gehalten < 10 mol.-% besitzen eine B_2O_3 -reiche Matrix mit einer PbO -reichen Tropfenphase. Diese Glasschmelzen verhalten sich wie eine Suspension von quasi-festen sphärischen Partikeln. Für einen PbO -Gehalt > 10 mol.-% liegt eine PbO -reiche Matrix vor mit eingeschlossenen B_2O_3 -reichen Tröpfchen, dies entspricht einem System einer Suspension mit niedrigviskosen, d.h. deformierbaren Einschlüssen. Die Newton'sche Viskosität steigt mit zunehmenden PbO -Gehalt an, bei 10 mol.-% PbO ist ein starker Sprung in den rheologischen Eigenschaften zu beobachten. Für diese Schmelzen mit PbO -Gehalten bis 10 mol.-% wurden keine Änderungen im Verhalten des nicht-Newton'schen Fließens gemessen. Oberhalb von 10 mol.-% PbO wird eine eindeutige Abhängigkeit der nicht-Newton'schen Viskosität vom PbO -Gehalt gefunden. Eberstein et al. [Ebe1997] haben das rheologische Verhalten von drei Glasschmelzen des Systems $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ vom Typ des Vycor-Glases in Abhängigkeit vom Entmischungsgrad untersucht. Für schwach entmischte B_2O_3 -reiche Glasschmelzen wurde eine Verschiebung des Beginns des nicht-Newton'schen Fließens zu geringeren Deformationsraten im Vergleich zur nicht entmischten Glasschmelze gemessen. Für die stark entmischte Schmelze wurde dagegen eine Verschiebung zu größeren Deformationsraten beobachtet. SiO_2 -reiche

Schmelzen zeigen den Trend einer Abnahme der Fließrelaxationsrate mit steigender Entmischung.

1.2.3 Poröse Schmelzen

Verschiedene Autoren berichten sowohl von einer Erhöhung als auch von einer Erniedrigung der Newton'schen Viskosität, die auf das Vorhandensein von Poren zurückgeführt werden. Stein und Spera [Ste1992] fanden für eine GeO_2 -Schmelze mit einer Porosität von 0,8-5,5 Vol.-% und sphärischen Poren eine Erhöhung der Viskosität. Ihre Untersuchungen erfolgten mit einem Rotationsviskosimeter im Viskositätsbereich von 10^5 Pa s. Auch Lejeune und Richet [Lej1999] beschreiben eine Erhöhung der Viskosität für eine Calcium-Alumosilicatschmelze mit Porenvolumina bis 13 Vol.-% nahe T_g . Ihre Messungen erfolgten mittels Kriechversuchen. Bei höheren Porositäten und geringeren Viskositäten finden sie jedoch eine Erniedrigung der Viskosität mit zunehmendem Porenanteil.

Andere Autoren haben die Viskosität über das Sinterverhalten von Glas ermittelt. Ducamp und Raj [Duc1989] haben Glaspulverkörper unter verschiedenen uniaxialen Drücken gesintert. Der Messbereich ihrer Viskositätsbestimmungen lag bei $\eta=10^7 - 10^8$ Pa s. Ihre Versuche zeigen eine exponentielle Abnahme der Viskosität mit steigender Porosität. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen von Rahaman et al. [Rah1986,Rah1987] für eine Kalk-Natron-Silicatglasschmelze und eine Borosilicatglasschmelze bestätigt. Auch Sura und Panda [Sur1990] haben für eine Cordieritglasschmelze mit isothermalen Druckversuchen einen exponentiellen Abfall der Viskosität festgestellt.

Wie sich poröse gegenüber porenfreien Gesteinsschmelzen verhalten, zeigen Bagdassarov und Dingwell [Bag1992] für rhyolitische Schmelzen mit Porenvolumina bis zu 70 Vol.-%. Ihre Messmethode entspricht der eines Parallelen-Platten-Viskosimeters. Die Messungen erfolgten bei Druckspannungen von $\sigma_{ax}= 5 \times 10^3 - 10^5$ Pa. Bis zu einem Porengehalt von ca. 25 Vol.-% sinkt die Viskosität von 10^{11} Pa s auf 10^{10} Pa s ab, bei höheren Porenvolumen wurde kein weiterer Abfall der Viskosität beobachtet. Stein und Spera [Ste2001] haben an porösen Rhyolithschmelzen mit einer Kapillaritätszahl $30 < Ca < 925$ mittels eines Konzentrischen-Zylinder-Rheometers eine Reduzierung der Viskosität in Abhängigkeit der Porosität beobachtet. Die Kapillaritätszahl ist entscheidend ob Poren zu einer Erhöhung oder

Verringerung der Viskosität führen. Außerdem bestimmt sie wie stark die Viskosität der porösen Schmelze sinkt [Ste1992, Ste2001].

1.3 Zielsetzung

Die bisherigen Ergebnisse zeigen deutlich die Komplexität der Einschlußparameter auf das rheologische Verhalten von Glasschmelzen. Kristalle in Schmelzen führen abhängig von Volumen, Größe und Form zu einer Erhöhung der Newton'schen Viskosität. Nicht isometrische Kristalle verursachen ein zusätzliches strukturviskoses Verhalten, das zu einer zweistufigen Fließkurve führt. Bei Emulsionen zweier Schmelzen reduziert oder erhöht sich die Viskosität in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses der Matrix und der eingeschlossenen Schmelze. Auch das Gefüge, der emulgierten Schmelze, hat einen Einfluss auf die Viskositätsänderung. Für poröse Glasschmelzen werden sowohl Erhöhungen und Erniedrigungen der Viskosität beschrieben. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss von Poren auf die Fließeigenschaften von Glasschmelzen sehr komplex und noch nicht abschließend verstanden ist. So wurde das Verhalten poröser Schmelzen ausschließlich im Bereich Newton'scher Viskosität untersucht. Einen möglichen Einfluss der Deformationsrate auf das Fließverhalten von porösen Glasschmelzen wurde bisher noch nicht untersucht. Diese Untersuchungen stellen jedoch ein weiteren Schritt zu Klärung des Einflusses von Poren in Schmelzen dar.

Vor diesem Hintergrund soll im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der Deformationsrate auf das Fließverhalten von porösen Schmelzen untersucht werden. Im ersten Schritt sollen geeignete poröse Gläser hergestellt werden und bezüglich ihres Gefüges charakterisiert werden, um anschließend die rheologischen Effekte der Porosität untersuchen zu können.

Das Glassystem soll so ausgesucht werden, dass Porenform, -größe und -volumen gesteuert werden können, um deren Einfluss auf die rheologische Eigenschaften bestimmen zu können. Außerdem sollen Gefügeänderungen, die durch die rheologischen Messungen hervorgerufen werden, beobachtbar sein. Die rheologischen Untersuchungen sollen mit Hilfe der Zylinderstauchmethode erfolgen. Diese Methode erlaubt neben der Viskositätsuntersuchung in Abhängigkeit der Deformationsrate auch die Bestimmung des Spannungsaufbaumoduls und der Heißrissfestigkeit der Schmelzen.

2 Theoretischen Grundlagen

2.1 Rheologische Eigenschaften einphasiger Glasschmelzen

Wird die Beweglichkeit netzwerkwechselnder Kationen vernachlässigt, zeigt Glas bei Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur ($T \ll T_g$) ein rein elastisches Verhalten. Für Temperaturen nahe der Transformationstemperatur ($T = T_g$) ändert sich dieses Verhalten und die Glasschmelze wird viskoelastisch. Bei Temperaturen sehr viel höher als die Transformationstemperatur ($T \gg T_g$) verhält sich die Glasschmelze wie eine reine viskose Flüssigkeit [Sch1986].

Elastizität

Durch Einwirkung von äußeren Kräften verändert jeder Körper seine Gestalt. Es handelt sich um einen elastischen Körper, wenn er auf die durch äußere Kräfte hervorgerufene Änderung seines Volumens oder seiner Gestalt mit Zwangskräften antwortet, die diese Änderungen rückgängig machen, sobald die äußere Krafteinwirkung wegfällt. Bei elastischen Körpern ist die Verformung allein durch den augenblicklichen Spannungszustand gegeben. Das Hook'sche Gesetz beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der Formänderung ϵ .

$$\sigma = M\epsilon \quad (2.1)$$

In Gleichung (2.1) stellt die Proportionalitätskonstante M ein Modul dar. Je nach Art der Verformung werden unterschiedliche Moduli definiert. Bei einer Dehnung eines Körpers entspricht M dem Elastizitätsmodul E. Bei einer Scherung wird der Gleitmodul G eingeführt. Für das Hook'sche Gesetz wird als Modell eine Feder verwendet [Fra1965,Sch1988].

Viskosität

Als dynamische Viskosität wird die innere Reibung bzw. Zähigkeit einer Flüssigkeit bezeichnet. Sie ist definiert, als die Kraft, die benötigt wird, um zwei parallele Flächen, zwischen denen sich die Flüssigkeit befindet, in einem bestimmten Abstand mit einer bestimmten Geschwindigkeit zu verschieben. Sind die beiden Flächen je 1 m² groß und der Abstand beträgt 1 m und ist eine Kraft von 1 N nötig um sie mit einer Geschwindigkeit von 1 m/s zu bewegen, dann beträgt die Viskosität 1 Pa s. Die Stärke der Bindungen der einzelnen Bausteine der Flüssigkeit bestimmt also die

Viskosität, d. h., dass die Änderung der Zusammensetzung oder der Temperatur die Viskosität beeinflusst.

Die dynamische Viskosität ist der Widerstand der Verschiebung von Flüssigkeitsschichten gegeneinander. Von Newton wurde folgende Beziehung abgeleitet [Ber1980]:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}. \quad (2.2)$$

Gleichung (2.2) zeigt, dass die Viskosität η das Verhältnis von Schubspannung σ zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist. Die Viskosität η stellt demnach ein Proportionalitätsfaktor dar und kann wie beim Hook'schen Gesetz nach der Verformungsart unterschieden werden. Die Art der Verformung wird mit einem Index, der dem entsprechenden Modul angibt, also η_E , η_G und η_K , gekennzeichnet. Die dynamische Viskosität entspricht demnach η_G . Für inkompressible Flüssigkeiten besteht folgender Zusammenhang [Bec1963]:

$$\eta_E = 3\eta_G = 3\eta_K. \quad (2.3)$$

Hieraus ergibt sich bei Viskositätsbestimmungen über Zug- und Druckversuchen für Gleichung (2.1) folgende Beziehung:

$$\sigma = 3\eta \dot{\epsilon} \quad (2.4)$$

Flüssigkeiten bei denen η konstant ist, d.h. das bei steigender Deformationsrate $\dot{\epsilon}$ die Zug- oder Druckspannung linear steigt, werden als Newton'sche Flüssigkeiten bezeichnet. Die Newton'sche Viskosität wird im Modell durch einen Dämpfer dargestellt. Ist die Viskosität eine Funktion der Schergeschwindigkeit wird von einer nicht-Newton'schen Flüssigkeit gesprochen. In Abbildung 2.1 sind Beispiele für Newton'sches und nicht-Newton'sches Fließverhalten in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit dargestellt. Dilatante Flüssigkeiten zeigen eine Zunahme der Viskosität bei steigender Schergeschwindigkeit. Bei Bingham Flüssigkeiten muß erst eine Grenzscherubspannung überwunden werden, bevor ein Fließen beobachtet wird, anschließend besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Schergeschwindigkeit und der Schubspannung. Die Abnahme der Viskosität in

Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit wird als strukturviskos bezeichnet. Glasschmelzen zeigen in der Regel ein strukturviskoses Fließen.

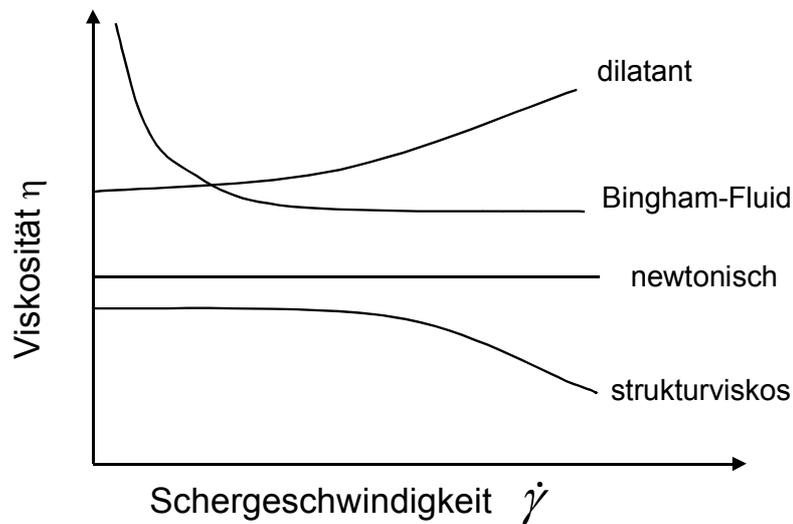


Abb.2.1: Verlauf der stationären Viskositätsfunktionen bei unterschiedlichen Materialverhalten [Hoc1997]

Viskoelastizität

Das Verhalten eines Materials auf mechanische Beanspruchung, das sowohl elastische als auch viskose Komponenten beinhaltet, wird viskoelastisch genannt [Fra1965]. Eine Glasschmelze im Übergangsbereich (Viskosität $\eta=10^{13}$ - 10^8 Pa s) zeigt ein viskoelastisches Verhalten. Nach einer spontanen elastischen Verformung ε_{el} folgt eine verzögerte elastische Verformung, die in ein viskoses Fließen wechselt [She1997]. Fällt die äußere Spannung weg, sind die elastischen Anteile der Verformung reversibel und werden abgebaut. Dagegen verursacht der viskose Anteil der Verformung ε_{vis} eine bleibende Deformation. In der Schmelze wird dieses Verhalten mit folgenden strukturellen Vorstellungen interpretiert: Durch die Streckung der atomaren Bindungen erfolgt eine spontane elastische Verformung. Das Ausrichten struktureller Einheiten in Verformungsrichtung bedingt die verzögerte elastische Verformung und das viskose Fließen wird als Bewegung dieser Bausteine gegeneinander interpretiert [Sch1986].

Die Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens kann mit Hilfe verschiedener mechanischer Modelle erfolgen. Für das Verhalten von Glasschmelzen kann das Maxwell-Modell verwendet werden [Sch1986]. Das Modell nach Maxwell ist eine Reihenschaltung eines Feder- (elastisch) und Dämpferelementes (viskos). Dieses

Modell stellt die einfachste Beschreibung für das viskoelastische Verhalten dar. Die Reihenschaltung besagt, dass eine Spannung Feder und Dämpfer belastet und sich die zugehörigen Teildeformationen addieren [Fra1965]. Hieraus ergibt sich für Zugbelastung [Sch1986]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{vis} = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma t}{3\eta}. \quad (2.5)$$

Im Maxwell Modell wird die verzögerte, elastische Verformung ε_{del} nicht berücksichtigt. Für die zeitabhängige Deformation ergibt sich aus Gleichung (2.5)

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{3\eta}. \quad (2.6)$$

Mit der Relaxationszeit $\tau = 3\eta/E$ kann Gleichung (2.6) wie folgt umgewandelt werden [Sch1986]:

$$\dot{\sigma} = E\dot{\varepsilon} - \frac{\sigma}{\tau} \quad (2.7)$$

Gleichung (2.7) hat bei Annahme einer konstanten Deformationsrate und einer einzigen konstanten Relaxationszeit folgende Lösung [Sch1986]:

$$\sigma(t) = 3\eta\dot{\varepsilon} + E\varepsilon \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.8)$$

Ein weiteres Modell viskoelastisches Verhalten zu beschreiben, ist das Kelvin-Voigt-Modell. Hierbei sind der Dämpfer und die Feder parallel geschaltet. Dieses Modell wird zur Beschreibung von visko-elastischer Festkörper angewendet. Das Verhalten eines Festkörpers kann auch durch das Pointing-Thomson-Modell dargestellt werden. Hierbei ist ein Maxwell-Modell parallel zur Feder geschaltet. Das Jeffrey-Letherisch-Modell, ein Dämpfer parallel zum Maxwell-Modell geschaltet, beschreibt in erster Näherung das Verhalten von Suspensionen mit Newton'scher Flüssigkeit [Fra1965].

Glasschmelzen zeigen unter geringen Belastungen ein einfaches viskoelastisches Verhalten. Jede Verformung verursacht unabhängig von zusätzlichen Deformationen

eine Spannung, die relaxieren kann. Dieser Mechanismus entspricht dem Boltzmann'schen Superpositionsprinzip. Es besagt, dass die Summe zweier zeitabhängiger Verformungen ($\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$) die Spannung ($\sigma_1(t) + \sigma_2(t)$) hervorruft, wenn die Verformungen $\varepsilon_1(t)$ und $\varepsilon_2(t)$ einzeln die Spannungen $\sigma_1(t)$ und $\sigma_2(t)$ ergeben [Bec1963]. Das Boltzmann'sche Superpositionsprinzip führt beim Übergang zu kontinuierlichen Größen zur Beschreibung des Relaxationsmoduls $E(t)$. Für die Spannung zur Zeit t , die einer Verformung bei t' folgt, ergibt sich [Sch1986]:

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t-t') \frac{d\varepsilon}{dt'} dt' \quad (2.9)$$

mit $t' \leq t$.

Mit dem Relaxationsmodul $E(t)$ wird das Kurzzeit-Relaxationsverhalten charakterisiert. Es ist ein Maß für die Steifigkeit der Glasschmelze, eine wichtige Kenngröße für die Verarbeitbarkeit.

Fließverhalten

Betrachtet man das Fließen von Glasschmelzen bei relativ geringen Deformationsraten, wird aus Gleichung (2.8) mit $t \gg \tau$

$$\sigma = 3\eta\dot{\varepsilon}. \quad (2.10)$$

Das Fließen einer vollkommen relaxierten Schmelze zeigt somit ein lineares Verhältnis zwischen Spannung und Deformationsrate, dies entspricht dem Newton'schen Fließen. Durch Erhöhen der Deformationsrate kann der Abbau des elastischen Verformungsanteils nicht mehr vollständig erfolgen, d.h. die Glasschmelze ist nicht ausreichend relaxiert. Dies führt schließlich zu einem spröde-elastischen Bruch, wenn die Bindungskräfte in der Schmelze überwunden werden [Brü1985].

Auch die Viskosität einer Glasschmelze ist mit steigender Deformationsrate nicht konstant. Sie fällt mit zunehmenden Deformationsraten ab. Dieses Verhalten entspricht der in Abb. 2.1 gezeigten Strukturviskosität [Li1970, Hes1988]. Dieses Verhalten führt zur Einführung der scheinbaren (apparenten) Viskosität. Für strukturviskose Flüssigkeiten muß zwischen der scheinbaren Viskosität η_{app} und der wahren Viskosität η_{true} unterschieden werden. Während η_{app} , die auf die herrschende

Deformationsrate normierte Spannung darstellt, ergibt sich η_{true} aus der Differentiation der Spannung nach der Deformationsrate.

Yue und Brückner [Yue1994, Brü1994b] haben eine Fließgleichung für das strukturviskose Fließen vorgestellt, die sowohl unter geringen als auch unter hohen Lastbedingungen das Verhalten einer Glasschmelze hinreichend genau beschreibt. Für eine konstante Deformationsrate gilt [Yue1994]:

$$\sigma = m\eta_{\infty}\dot{\epsilon} + \sigma_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_g}\right) \right] \quad (2.11)$$

mit σ_0 = fiktiver Bingham'scher Anlasswert

$\dot{\epsilon}_g$ = Fließrelaxationsrate

η_{∞} = Bingham'sche Grenzviskosität

In Gleichung (2.11) ist m ein geometrischer Faktor, der von der Art der mechanischen Beanspruchung (z.B. Zug- Druck- oder Schubspannung) und der Probengeometrieänderung abhängt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Zylinderstauchmethode ist $m = 3(1+r^2)/(2h^2)$ [Brü1994a].

Das Fließverhalten einer Glasschmelze läßt sich in drei deformationsratenabhängige Bereiche gliedern. Der erste Bereich entspricht dem Fließen einer vollkommen relaxierten Schmelze bei geringen Deformationsraten ($\dot{\epsilon} \ll \dot{\epsilon}_g$). An diesen schließt sich ein Fließverhalten im Übergangsbereich an, hier stimmen die Deformationsraten mit der Fließrelaxationsrate überein ($\dot{\epsilon} \approx \dot{\epsilon}_g$). Im dritten Bereich liegt das Fließen der unrelaxierten Schmelze unter hohen Deformationsraten ($\dot{\epsilon} \gg \dot{\epsilon}_g$) vor. Bei hohen Deformationsraten liegt wieder ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Deformationsrate vor, die Bingham'sche Grenzviskosität η_{∞} . Für $\dot{\epsilon} \gg \dot{\epsilon}_g$ ergibt sich aus Gleichung (2.11) :

$$\sigma = m\eta_{\infty}\dot{\epsilon} + \sigma_0 \quad (2.12)$$

und hieraus eine lineare Abhängigkeit der Spannung von der Deformationsrate:

$$\frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} = m \eta_{\infty} \quad (2.13)$$

Dieses lineare Fließverhalten ist mit dem Newton'schen Fließen bei niedrigen Deformationsraten vergleichbar. Da dieses Verhalten allerdings erst oberhalb eines

fiktiven Anlasswertes der Spannung σ_0 erfolgt, wird dieser Teil der Fließkurve als metastabiles Bingham'sches Fließen beschrieben.

Die Gleichung (2.11) kann auch im Bereich geringer Deformationsraten $\dot{\epsilon} \ll \dot{\epsilon}_g$ durch eine lineare Gleichung ersetzt werden [Deu1994]:

$$\sigma = \dot{\epsilon} \left(m\eta_\infty + \frac{\sigma_0}{\dot{\epsilon}_g} \right). \quad (2.14)$$

Differenziert man Gleichung (2.14) nach der Deformationsrate erhält man die Newton'sche Viskosität η_0 :

$$\frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} = m\eta_\infty + \frac{\sigma_0}{\dot{\epsilon}_g} = m\eta_0. \quad (2.15)$$

Im Bereich mittlerer Deformationsraten ist eine Abweichung von der Linearität zu beobachten. Dieser Bereich wird durch die eingeführte Fließrelaxationsrate $\dot{\epsilon}_g$ charakterisiert [Brü1994b]. Sie entspricht der Deformationsrate bei der die Spannung um den Betrag $\sigma_0 e^{-1}$ reduziert wird. Für die scheinbare Viskosität erhält man aus Gleichung (2.11) folgende Beziehung [Brü1994b]:

$$\eta_{\text{app}} = \frac{\sigma}{m\dot{\epsilon}} = \eta_\infty + \frac{\sigma_0}{m\dot{\epsilon}} \left[1 - \exp\left(\frac{-\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_g}\right) \right], \quad (2.16)$$

und für die wahre Viskosität entsprechend [Brü1994b]:

$$\eta_{\text{tru}} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta\dot{\epsilon}} \right) = \eta_\infty + \frac{\sigma_0}{m\dot{\epsilon}_g} \exp\left(\frac{-\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_g}\right). \quad (2.17)$$

Spannungsaufbaumodul

Der Spannungsaufbau- oder Spannungsinjektionsmodul $E(t)_{\text{max}}$ ist als maximale Steigung im Spannungs – Deformationsraten - Diagramm definiert. Dieser Modul wird zur Charakterisierung der Steifigkeit einer Glasschmelze. Im Zylinderstauchversuch ist [Yue1995a]:

$$E(t)_{\text{max}} \approx \left[\frac{h_0}{A_0} \left(\frac{dF(t)}{d\Delta h(t)} \right) \right]_{\text{max}} \quad (2.18)$$

mit h_0 = Anfangshöhe der Probe
 A_0 = Anfangsstirnfläche der Probe.

Für den Spannungsaufbaumodul wird eine nicht-lineare Abhängigkeit zur Deformationsrate analog dem Fließverhalten beschrieben [Yue1995a]:

$$E(t)_{\max} = \delta_{\infty} \dot{\epsilon} + E_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_s}\right) \right] \quad (2.19)$$

mit δ_{∞} = ultimativer Steifigkeitswiderstand
 E_0 = Bingham'sche Anlaßsteifigkeit
 $\dot{\epsilon}_s$ = Steifigkeitsrelaxationsrate.

Der Spannungsaufbaumodul differenziert nach der Deformationsrate ergibt den Steifigkeitswiderstand, der von Yue und Brückner als

$$\delta = \left(\frac{dE(t)_{\max}}{d\dot{\epsilon}} \right) \quad (2.20)$$

eingeführt wurde [Yue1995b].

Für hohe Deformationsraten $\dot{\epsilon} \gg \dot{\epsilon}_s$ kann Gleichung (Gl.2.18) vereinfacht werden zu :

$$E(t)_{\max} = \delta_{\infty} \dot{\epsilon} + E_0 . \quad (2.21)$$

Auch für den Fall geringer Deformationsraten $\dot{\epsilon} \ll \dot{\epsilon}_s$ kann Gleichung (2.19) durch eine lineare Beziehung ersetzt werden [Deu1994]:

$$E(t)_{\max} = \dot{\epsilon} \left(\delta_{\infty} + \frac{E_0}{\dot{\epsilon}_s} \right) . \quad (2.22)$$

Wird Gleichung (2.22) nach der Deformationsrate abgeleitet, erhält man den Newton'schen Steifigkeitswiderstand δ_0 [Deu1994]:

$$\delta = \delta_0 = \delta_{\infty} + \frac{E_0}{\dot{\epsilon}_s} . \quad (2.23)$$

Aus den Gleichungen (2.19) und (2.20) ergibt sich für mittlere Deformationsraten mit $\dot{\varepsilon} \approx \dot{\varepsilon}_s$, ein nicht-linearer Übergangsbereich mit folgender Beziehung:

$$\delta = \delta_{\infty} + \frac{E_0}{\dot{\varepsilon}_s} \exp\left(\frac{-\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_s}\right). \quad (2.24)$$

Analog zur scheinbaren Viskosität kann ein scheinbarer Steifigkeitswiderstand δ_{app} durch eine Normierung auf die vorliegende Deformationsrate definiert werden [Yue1995b]:

$$\delta_{app} = \frac{E(t)_{max}}{\dot{\varepsilon}} = \delta_{\infty} + \frac{E_0}{\dot{\varepsilon}} \left[1 - \exp\left(\frac{-\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_s}\right) \right] \quad (2.25)$$

2.2 Rheologische Eigenschaften mehrphasiger Glasschmelzen

Die Rheologie von mehrphasigen Schmelzen wird durch die Eigenschaften der Schmelzmatrix und dem Verhalten der suspendierten Phasen bestimmt. Wird von isochemischen Prozessen ausgegangen, können räumliche und zeitliche Veränderungen der chemischen Zusammensetzung ausgeschlossen werden. Daher sind relevante Parameter für die rheologischen Eigenschaften: Kompressibilität, Formstabilität, Orientierbarkeit, Größe, Verteilung und Anteil der Einschlüsse.

Feste Einschlüsse

Die ersten Überlegungen zur Viskosität von mehrphasigen Flüssigkeiten wurden von Einstein für Suspensionen aufgestellt. Er nahm an, dass die suspendierten Teilchen, kugelförmig, nicht deformierbar und groß im Vergleich der Moleküle der Flüssigkeit sind und die Teilchen stark verdünnt in der Flüssigkeit vorliegen. Außerdem wird Newton'sches Fließen der Flüssigkeit angenommen [Ein1906]. Das Fließverhalten von Suspensionen wird üblicherweise in relativen Viskositäten angegeben. Die relative Viskosität η_{rel} ist die Viskosität der Suspension η_{Susp} bezogen auf die Viskosität der Matrixflüssigkeit η_{Matrix} :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Susp}}{\eta_{Matrix}}. \quad (2.26)$$

Nach Einstein gilt für die relative Viskosität von verdünnten Suspensionen mit starren, kugelförmigen Partikeln folgender linearer Zusammenhang [Ein1906]:

$$\eta_{\text{rel}} = 1 + k_E \Phi \quad (\text{Gl.2.27})$$

mit Φ = Volumenanteil der dispergierten Partikel

k_E = Einstein-Koeffizient.

Für die relative Viskosität von Kugelsuspensionen wurden von verschiedenen Autoren Beziehungen aufgestellt, die vor allem die Volumenkonzentration und vereinzelt auch die Partikelgröße berücksichtigen. In Tabelle 2.1 sind einige dieser Gleichungen wiedergegeben.

Autor	relative Viskosität	Koeffizienten
Einstein (1906) [Ein1906]	$\eta_{\text{rel}} = 1 + 2,5\Phi$	Φ = Volumenkonzentration
Eilers (1941) [Eil1941]	$\eta_{\text{rel}} = \left(1 + \frac{2,5\Phi}{2(1 - 1,35\Phi)}\right)^2$	
Mooney (1951) [Moo1951]	$\eta_{\text{rel}} = \exp\left(\frac{A\Phi}{1 - k\Phi}\right)$	A = Einstein Parameter k = Selbstverdrängungsfaktor
Brinkmann (1952) [Bri1952]	$\eta_{\text{rel}} = \eta_0 \frac{1}{(1 - \Phi)^{\frac{5}{2}}}$	η_0 = Viskosität unendlich verdünnter Lösung
Marone, Pierce (1956) [Mar1956]	$\eta_{\text{rel}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\Phi}{c_0}\right)^2}$	C_0 = Packungsgeometrie-parameter
Krieger, Dougherty (1959) [Kri1959]	$\eta_{\text{rel}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\Phi}{P}\right)^{p[\eta]}}$, $\tau = \text{konst}$	P = max. Packungsparameter [η] = Grenzviskosität
Saunders (1961) [Sau1961]	$\eta_{\text{rel}} = \exp\left(\frac{k_E \Phi}{1 - k\Phi}\right)$	
Sherman (1963) [She1963]	$\log \eta_{\text{rel}} = \frac{0,036 D_m}{\sqrt[3]{\frac{\Phi}{c_m} - 1}} - 0,15$	D_m = mittl. Partikeldurchmesser c_m = max.

		Feststoffkonzentration
Lewis, Nielsen (1968) [Lew1968]	$\ln \eta_{\text{rel}} = \frac{K\Phi}{1 - S\Phi}$	S = Packungsparameter K = Anpassungsparameter
Chong et al. (1971) [Cho1971]	$\eta_{\text{rel}} = \left(1 + 0,75 \frac{\frac{\Phi}{c_m}}{1 - \frac{\Phi}{c_m}} \right)^2$ $\tau = \text{konst}$	
Quemada (1976) [Que1976]	$\eta_{\text{rel}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\Phi}{c_m} \right)^2}$	
Poslinski et. al. (1988) [Pos1988]	$\eta_c = \tau_{y(\dot{\gamma})}^{-1} + \eta_{c_0} \left[1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}}$	τ_y = Fließgrenze η_{c0} = Suspensions – Nullviskosität λ_c = einstufiges strukturviskoses Fließen n = Power-Law-Index

Tab. 2.1: Beziehungen zur Berechnung der relativen Viskosität von Kugelsuspensionen [Hoc1997]

Viele mehrphasige Flüssigkeiten zeigen jedoch nicht-Newton'sches Fließen und Strukturviskosität. In diesen Fällen wurde beobachtet, dass bei gleichen Partikelvolumen die Erhöhung der Viskosität proportional stärker bei geringen Deformationsraten als bei hohen Deformationsraten ist. Dies bedeutet, dass die relative Viskosität sowohl von der Partikelmenge als auch von der Deformationsrate abhängt [Gup2000]. Um diesen Effekt zu beschreiben hat Jarzebski [Jar1981] für gleich große Kugeln folgende Gleichung aufgestellt:

$$(\eta_{\text{rel}})_{\dot{\gamma}} = \frac{9}{8} \left[\frac{(\Phi/\Phi_m)^{1/3}}{1 - (\Phi/\Phi_m)^{1/3}} \right]^n \quad (2.28)$$

Poslinski und Mitarbeiter [Pos1988] haben um diese Gleichung zu überprüfen die Viskositäten von strukturviskosen thermoplastischen Polymeren mit 15 µm großen Glasperlen gemessen. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die Viskosität bei niedrigen

Deformationsraten stärker ansteigt als bei hohen Deformationsraten. Der Beginn des nicht-Newton'schen Fließens ist mit steigenden Partikelkonzentrationen zu geringeren Deformationsraten verschoben. Diese experimentellen Ergebnisse bestätigen Jarzebskis theoretisch aufgestellte Gleichung (2.28).

Liegen statt Kugeln Fasern als dispergierte Partikel vor, können diese im Scherfeld orientiert werden. Auch für diesen Fall gibt es verschiedene Ansätze die relative Viskosität zu beschreiben. Einige Beispiele sind in Tabelle 2.2 wiedergegeben.

Autor	relative Viskosität	Koeffizienten
Brodnyan (1959) [Bro1959]	$\eta_{\text{rel}} = \exp\left(\frac{2,5\Phi + 0,4(r_p - 1)^{1,48}\Phi}{1 - K\Phi}\right)$	$r_p = L/D$ L = Faserlänge D = Faserdurchmesser K = Anpassungsparameter
Hashin (1974) [Has1974]	$\eta_{\text{rel}} = 1 + \frac{2\Phi}{1 - \Phi}$	
Kitano et. al. (1981) [Kit1981]	$\eta_{\text{rel}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\Phi}{A}\right)^2}, \tau = \text{konst}$	A = Packungsgeometrie- parameter

Tab. 2.2: Beziehungen zur Berechnung der relativen Viskosität von Fasersuspensionen [Hoc1997]

Liegen die Fasern in einer reinen Newton'schen Flüssigkeit vor, führen sie zu einer Erhöhung der Newton'schen Viskosität bei niedrigen Deformationsraten. Bei steigenden Deformationsraten werden bei Fasersuspensionen sinkende Viskositäten beobachtet. Diese werden auf die Orientierung der Fasern im Scherfeld zurückgeführt. Diese Orientierung hängt von der Asymmetrie der Fasern ab und nimmt mit steigender Asymmetrie zu. Fasern in Newton'schen Flüssigkeiten führen bei Deformationsraten abhängigen Viskositätsbetrachtungen zu einem einstufigen (strukturviskosem) Fließen [Gup2000]. Ist die Suspensionsflüssigkeit eine nicht-Newton'sche Flüssigkeit wird ein zweistufiges Fließen beobachtet [Brü1997]. Für das Fließverhalten von teilkristallinen Glasschmelzen kann dieses Verhalten durch eine Summation zweier Gleichungen des Typs (2.16) beschrieben werden [Deu1994, Brü1997]:

$$\eta_{\text{app}} = \eta_{\infty 1} + \frac{\sigma_{01}}{m\dot{\epsilon}} \left[1 - \exp\left(\frac{-\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{g1}}\right) \right] + \eta_{\infty 2} + \frac{\sigma_{02}}{m\dot{\epsilon}} \left[1 - \exp\left(\frac{-\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{g2}}\right) \right]. \quad (2.29)$$

Flüssige Einschlüsse

Liegen in einer Flüssigkeit flüssige Einschlüsse vor, wird von einer Emulsion gesprochen. Im Gegensatz zu festen Einschlüssen können flüssige Einschlüsse deformiert werden. Für eine positive Grenzflächenspannung σ wird die Form der eingeschlossenen Flüssigkeit sphärisch gehalten, wenn kein Fließen stattfindet. Befindet sich die Emulsion in einem Scherfeld werden die Flüssigkeitstropfen verformt. Werden die Flüssigkeitstropfen bei geringen Deformationsraten nur geringfügig verzerrt, kann die Verformung mit folgender Beziehung beschrieben werden [Gup2000]:

$$\frac{L - W}{L + W} = \frac{D\eta_{\text{Matrix}}}{2\sigma} \dot{\epsilon} \left(\frac{\eta_{\text{matrix}} + 1,1875\eta_{\text{disper}}}{\eta_{\text{Matrix}} + \eta_{\text{disper}}} \right) \quad (2.30)$$

- mit
- L = längste Achse des entstehenden Ellipsoid
 - W = kürzeste Achse des entstehenden Ellipsoids
 - D = Durchmesser der Ausgangskugel
 - η_{Matrix} = Viskosität der Matrix
 - η_{disper} = Viskosität der dispergierten Flüssigkeit

Große Flüssigkeitstropfen können besser verformt werden als kleine. Dem Verlängerungsprozeß des Fließfeldes wirkt die Grenzflächenspannung, die das Bestreben hat eine Kugelform zu erhalten, entgegen.

Bei hohen Scherraten können die deformierten Tropfen in kleinere Tropfen auseinanderbrechen oder sie verformen sich zu langen Filamenten, an deren Spitze kleine Tropfen entstehen. In Abbildung 2.2 sind verschiedene Arten der Deformation dargestellt.

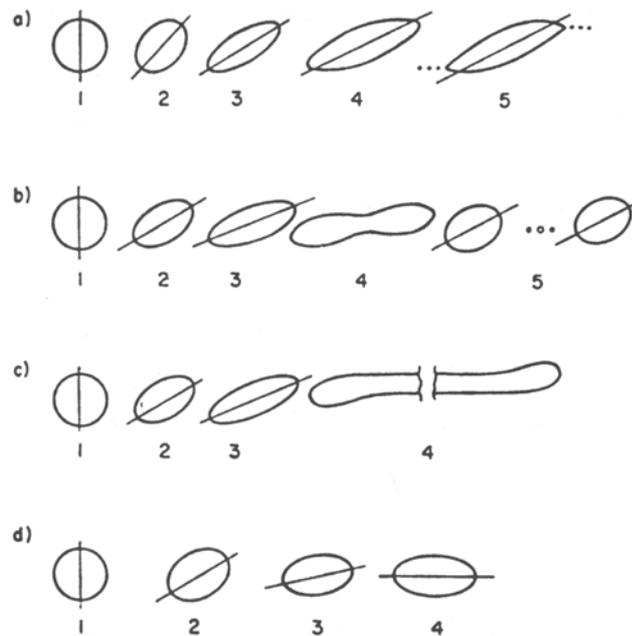


Abb.2.2: Tropfenformen im Fließfeld mit steigenden Scherraten von links nach rechts
 Das Viskositätsverhältnis λ (Gleichung 2.31) ist a) $2 \cdot 10^{-4}$, b) 1,0, c) 0,7, d) 6,0 [Gup2000]

Das Deformationsverhalten emulgierter Tropfen in Abbildung 2.2 wird durch zwei dimensionslose Parameter bestimmt, den Viskositätsverhältnis λ zwischen der dispergierten Flüssigkeit und der Matrixflüssigkeit [Ral1984] :

$$\lambda = \eta_{\text{disper}} / \eta_{\text{Matrix}} \quad (2.31)$$

und der Kapillaritätszahl Ca [Ste1992]:

$$Ca = \frac{r \dot{\epsilon} \eta_{\text{matrix}}}{\sigma} \quad (2.32)$$

mit r = Radius des Flüssigkeitstropfen

σ = Grenzflächenspannung

Die Kapillaritätszahl stellt das Verhältnis von Fließkräften, die den Flüssigkeitstropfen verformen zur Grenzflächenspannung, die der Verformung entgegenwirkt, dar.

Die relative Viskosität von verdünnten Emulsionen wird auch mit der Gleichung von Einstein (2.27) beschrieben. Für den Einsteinkoeffizienten hat Taylor [Tay1932] für geringe Scherraten folgende Beziehung aufgestellt:

$$k_E = 2,5 \left(\frac{\eta_{\text{Matrix}} + (2/5)\eta_{\text{disper}}}{\eta_{\text{Matrix}} + \eta_{\text{disper}}} \right) \quad (2.33)$$

Ist die Viskosität der dispergierten Phase sehr groß entspricht die Gleichung (2.33) dem Einsteinkoeffizienten für feste Einschlüsse. Beim entgegengesetzten Extrem, $\eta_{\text{disper}} \rightarrow 0$, wie z.B. bei Gasblasen, wird dagegen eine Erniedrigung der relativen Viskosität bestimmt [Gup2000].

Gasförmige Einschlüsse

Das Viskositätsverhalten von Flüssigkeiten mit Gaseinschlüssen ist wie bei Emulsionen durch die Kapillaritätszahl bestimmt. Für sehr kleine Kapillaritätszahlen ($Ca \ll 1$) behalten sphärische Poren ihre Form und verhalten sich wie feste Teilchen. Sie führen zu einer Erhöhung des Fließwiderstandes. Diese Bedingung ist bei sehr kleinen Scherraten, kleinen Porendurchmesser und niedrigen Viskositäten der Matrixflüssigkeit erfüllt. Ist die Kapillaritätszahl dagegen sehr groß ($Ca \gg 1$) werden die sphärischen Poren verformt. Dies führt zu einer Verringerung der Viskosität [Spe2000].

Rahaman et al. [Rah1987] haben für poröse Glasschmelzen einen exponentiellen Abfall beobachtet und diesen mit folgender Beziehung angepasst:

$$\eta_p = \eta_{\text{Matrix}} \exp(-\alpha P) \quad (2.34)$$

mit $\alpha = \text{Variable}$

$P = \text{Porosität}$

Für verdünnte Konzentrationen sphärischer Poren in Glasschmelzen wurde von Mackenzie [Mac1950] eine entsprechende Gleichung aufgestellt:

$$\eta_p = \eta_{\text{Matrix}} \exp(1 - \alpha P) \quad (2.35)$$

Diese Gleichung gilt nur, wenn die Spannungsfelder der benachbarten sphärischen Poren sich nicht überschneiden. Dies ist erfüllt, wenn die Porosität kleiner als 5% ist.

Aufbauend auf dieser Funktion haben Ducamp und Raj [Duc1989] eine empirische Formel auf gestellt, die auch für größere Porenvolumen gilt:

$$\eta_p = \eta_{\text{Matrix}} \exp\left(-\alpha \frac{P}{1-P}\right) \quad (2.36)$$

Für geringe Porositäten reduziert sich Gleichung (2.36) zu Gleichung (2.35). Die Ducamp und Raj Beziehung erfüllt die Grenzbedingungen: $\eta_{p=0} = \eta_{\text{Matrix}}$, $\eta_{p=1} = 0$. Letztere ist für die Gleichung (2.34) nicht erfüllt. In den Gleichungen (2.34) – (2.36) ist die Porenform nicht berücksichtigt. Der Einfluss der Porengeometrie auf die Viskosität von porösen Glasschmelzen wurde bei den Überlegungen von Sura und Panda mit berücksichtigt [Sur1990]. Sie geben für die Viskosität von porösen Glasschmelzen mit beliebiger Porenform analog zum elastischen Verhalten von porösen Materialien folgende Gleichung an [Sur1990]:

$$\eta_p = \eta_{\text{Matrix}} \left(\frac{3\Omega(1-P)^2}{3\Omega(1-P) + 2P} \right) \quad (2.37)$$

mit $\Omega = \text{Formfaktor}$ ($0 < \Omega < 1$)

Die Gleichung (2.37) erfüllt die Grenzwertbedingungen: $\eta_{p=0} = \eta_{\text{Matrix}}$, $\eta_{p=1} = 0$. Bei geringen Porositäten ($P < 0,1$) und einem Formfaktor $\Omega = 1$ reduziert sich die Gleichung zu der Mackenzie Beziehung (2.34) [Sur1990].

Auch Boccaccini et al. [Boc1995] berücksichtigen die Porenform für die Beschreibung der Viskosität von porösen Glasschmelzen. Sie verwenden Formfaktoren für rotationellipsoide Teilchen, die von Ondracek beschrieben wurden [Ond1987]. Für die Viskosität poröser Glasschmelzen stellen sie folgende Gleichung vor [Boc1995]:

$$\eta_p = \eta_{\text{Matrix}} (1-P)^{\frac{3F-1}{6F(1-F)}} \quad (2.38)$$

mit $F = \text{Formfaktor}$.

Für rotationsellipsoide Modellporen gibt es zwei mögliche Grenzfälle der Orientierung zur Verformungsrichtung. Zum einen steht ihre Rotationsachse parallel zur

Verformungsrichtung und zum anderen senkrecht dazu. Hieraus ergeben sich zwei Näherungslösungen für die Viskosität: die obere Grenzwertgleichung (parallel)

$$\eta_P = \eta_{\text{Matrix}} (1-P)^{\frac{1}{1-F}} \quad (2.39)$$

und die untere Grenzwertgleichung (senkrecht):

$$\eta_P = \eta_{\text{Matrix}} (1-P)^{\frac{1}{2F}}. \quad (2.40)$$

Beide Gleichungen werden für sphärische Poren identisch, da diese nicht orientiert werden können. Die Gleichungen (2.38) – (2.40) gelten im Konzentrationsbereich von $0 \leq P \leq 0,65$ [Boc1995].

Alle in diesem Kapitel genannten Überlegungen zur Beschreibung der Viskosität von porösen Glasschmelzen gehen von Newton'schem Viskositätsverhalten aus.

3 Bestimmung rheologischer Parameter mit der Zylinderstauchmethode

3.1 Messmethode

Die Zylinderstauchmethode erlaubt neben der Bestimmung der Viskosität von Glasschmelzen auch die Untersuchung des Spannungsaufbaumoduls und der Heißrissfestigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur die Grundlagen der Messmethode und die verwendeten Auswertungsverfahren vorgestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Zylinderstauchmethode ist in [Brü1994a, Deu1994, Yue1995b] zu finden.

Bei dieser Methode werden zylinderförmige planparallele Glasproben mit Höhe $h \approx$ Durchmesser d (in der Praxis haben sich Größen mit $h \approx d \approx 10$ mm bewährt) mit Hilfe einer servohydraulischen Prüfmaschine (Fa. MTS) bei isothermen Bedingungen über zwei Spezialstahlstempel (Verformungsstabil $T_{\max} \approx 700^\circ\text{C}$) verpresst. Die Pressgeschwindigkeit kann von $0,01 \mu\text{m/s}$ bis 20 cm/s unter Last variiert werden, hierbei fährt der untere Stempel mit der vorgegebenen Geschwindigkeit mit der Probe gegen den festen oberen Stempel. Die resultierende Kraft wird durch eine Kraftmessdose ermittelt und der gefahrene Weg wird mittels eines Wegaufnehmers bestimmt. Mit einem Transientenrecorder werden die Kraft- und Wegdaten aufgezeichnet. Diese Daten können auf einen Computer übernommen werden um die rheologischen Eigenschaften der Glasprobe zu berechnen.

Für die Messung der rheologischen Eigenschaften von Glasschmelzen müssen die Probenzylinder bei Temperaturen $T \geq T_g$ untersucht werden. Zum Heizen der Proben sind an der Maschine ein Rohrofen und zwei Stempelheizungen angebracht. Die Probentemperatur wird in der Probenmitte mit einem NiCrNi-Thermoelement gemessen. In Abbildung 3.1 ist das Versuchsprinzip der Zylinderstauchmethode dargestellt.

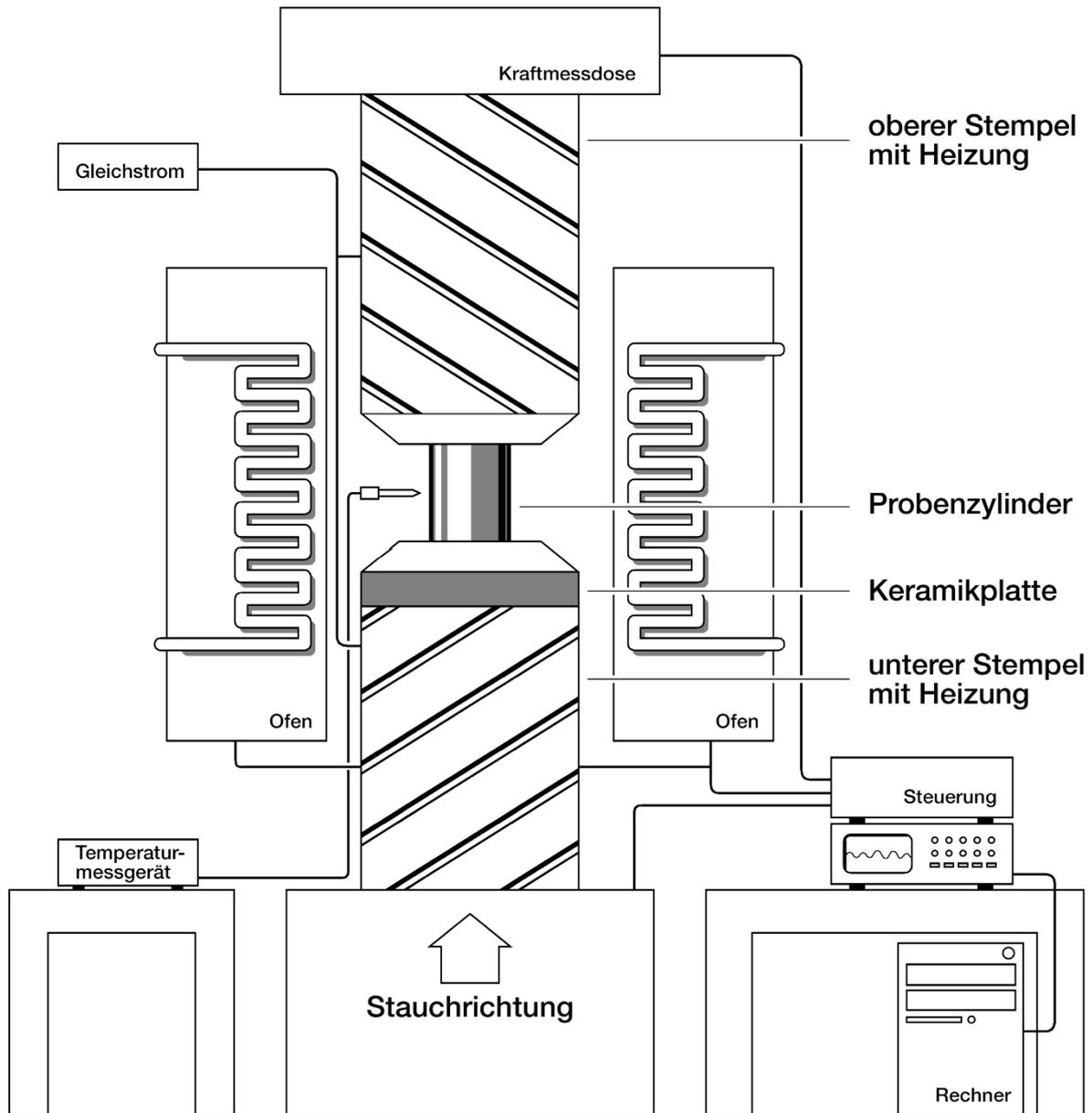


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Zylinderstauchmethode

Für die Bestimmung des Heißrisses wird eine spiralförmige Leitsilberlackbahn auf der Mantelfläche des Probenzylinders aufgebracht. An der Prüfmaschine ist ein Gleichstromkreis angeschlossen, der durch den Zylinder geschlossen wird, wenn die Leitsilberlackbahn intakt ist. Beim Reißen der Probe erfolgt ein Spannungsabfall und somit kann der erste makroskopische Heißriss dem korrespondierende Kraft-Weg Messwert zugeordnet werden. Auch diese Messdaten werden mit dem Transientenrecorder aufgezeichnet.

Während des Verpressen der Glasprobe erfährt nicht nur diese eine Deformation, sondern auch die Prüfmaschine. Diese Deformation der Prüfmaschine wird als

Systemdeformation (SD) bezeichnet. Sie macht eine Korrektur der Messwerte notwendig. Zur Ermittlung der Systemdeformation werden Pressversuche mit Al_2O_3 -Plättchen, von denen ausgegangen wird, dass sie inkompressibel sind, durchgeführt. Aus diesen Versuchen wird die Systemdeformation mit Hilfe folgender Korrekturfunktion [Yue1995a]:

$$SD = \frac{1}{a} \left(F(t) + b - \frac{b}{10^{nF(t)}} \right) \quad (3.1)$$

mit $n = 0,04$ berechnet. Aufgrund der sehr guten Hochtemperatureigenschaften des verwendeten Stempelmaterials ist die Temperaturabhängigkeit der Konstanten a , b und n gering.

So gilt für die Probendeformation $\Delta h = s - SD$ (s = Stempelbewegung) und für die Deformationsgeschwindigkeit der Probe:

$$\frac{\Delta h}{dt} = \dot{h} = \dot{s} - \dot{SD} \quad (3.2)$$

mit \dot{s} = Stempelgeschwindigkeit

\dot{SD} = Systemdeformationsgeschwindigkeit

In Abbildung 3.2 ist ein schematisches Diagramm der Kraft als Funktion der Zylinderverformung $\varepsilon = \Delta h/h_0$ (h_0 = Ausgangshöhe des Zylinders) dargestellt. In Abhängigkeit der Verformung kann die Messkurve in einen viskoelastischen und viskosen Bereich unterteilt werden. Der viskoelastische Bereich bei Verformungen von $\varepsilon \approx 0 - 3,5 \%$ ist durch einen starken Anstieg der Kraft gekennzeichnet, der zu einem Maximum strebt. Im Wendepunkt dieses Kurvenbereichs liegt der Spannungsaufbaumodul oder Spannungsinjektionsmodul, dieser wird entsprechend der Gleichung (2.18) (s. auch Kapitel 2) berechnet [Yue1995a]:

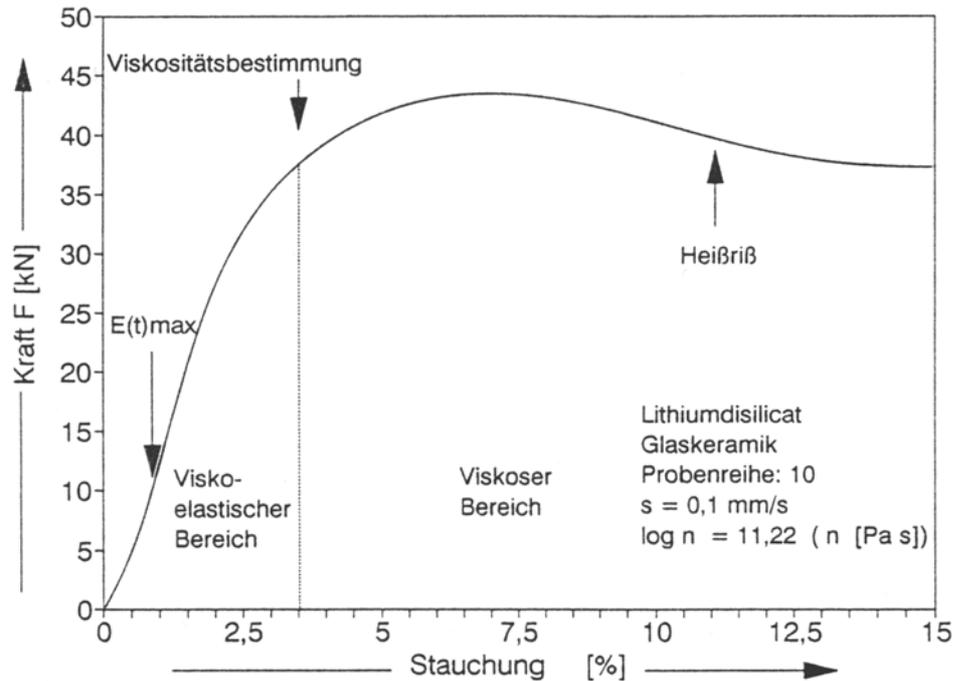


Abb. 3.2: Schematischer Verlauf der Kraft als Funktion der Stauchung, mit viskoelastischen und viskosen Bereich [Deu1994].

Der Spannungsaufbaumodul charakterisiert die Steifigkeit oder Sprödigkeit einer Glasschmelze.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgt im viskosen Bereich der Messkurve. Berechnet wird die Viskosität nach Gent, der für Parallelplattenviskosimeter folgende Lösung vorgeschlagen hat [Gen1960]:

$$\eta(t) = F \left[3V\dot{h} \frac{V}{2\pi h(t)^5} + \frac{1}{h(t)^2} \right]^{-1} \quad (\text{Gl.3.3})$$

mit F = Kraft

V = Volumen der Probe

\dot{h} = Deformationsrate der Probe

$h(t)$ = Höhe der Probe zur Presszeit t

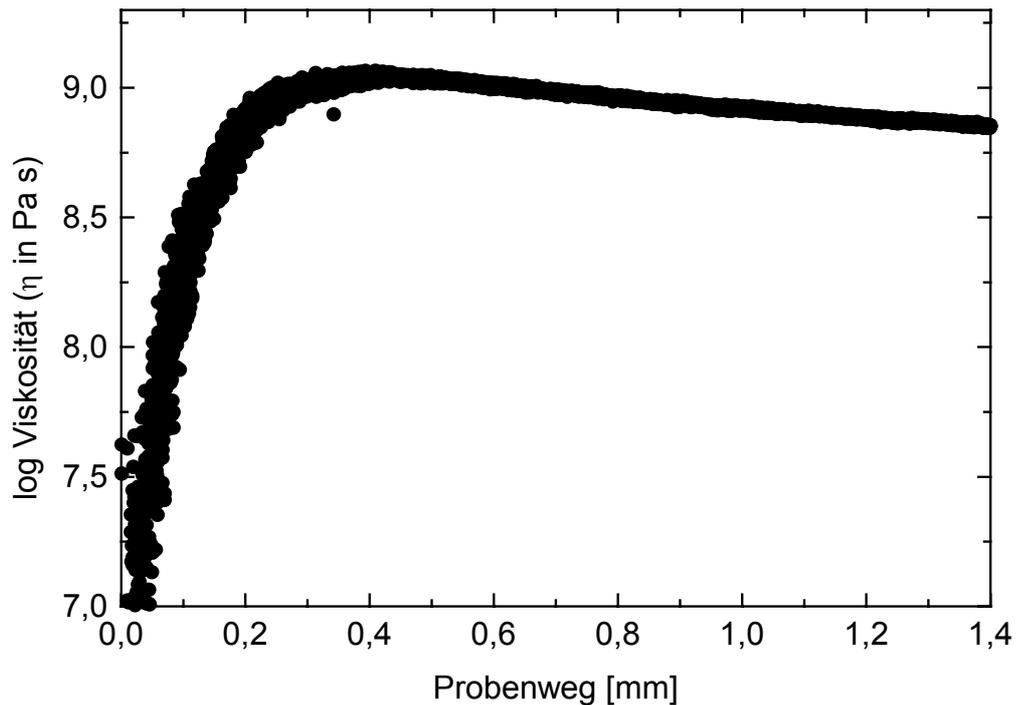


Abb. 3.3 Viskosität als Funktion des Probenweges

In Abbildung 3.3 ist die mit Gleichung (3.3) berechnete Viskosität als Funktion des Probenweges dargestellt. Die Viskositätskurve zeigt einen Anstieg bis zu einem maximalen Wert η_{\max} , der mit weiterer Verformung der Probe wieder abnimmt. Die ansteigenden Werte der Viskosität fallen in den viskoelastischen Bereich der Messkurve und werden nicht berücksichtigt.

Im Verformungsbereich $0 < \Delta h \leq \Delta h (\eta_{\max})$ wird davon ausgegangen, dass die dissipierte mechanische Energie sehr gering ist, so dass keine relevante Temperaturerhöhung in der Probe stattfindet. In diesem Messbereich werden Viskositätsänderungen nur von der Deformationsrate und der axialen Druckspannung bestimmt. Bei höherer Deformation der Probe wird die Temperaturerhöhung immer ausgeprägter. Für die Berechnung der thermischen Eigenschaftsänderungen während des Versuches muß eine Wärmebilanz der Probe unter Berücksichtigung der Wärmeaufnahme Q_{in} und der Wärmeabgabe Q_{out} , die durch Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung verursacht wird, erstellt werden. Durch die Annahme einer adiabatischen Wärmedissipation ist die maximale Temperaturerhöhung [Brü1994a]:

$$\Delta T_{\max} = \frac{Q_{\text{in}}}{c_p M} = \frac{1}{c_p M} \int_0^{\Delta h} F d\Delta h \quad (3.4)$$

mit c_p = Wärmekapazität bei konst. Druck

M = Molmasse der Probe

Q_{in} = Wärmeaufnahme

F = Kraft

Δh = Probendeformation

Bei Verlust von Wärme Q_{out} ergänzt sich Gleichung (3.4) zu:

$$\Delta T = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{c_p M} \quad (3.5)$$

Bei hohen Deformationsraten und relativ niedrigen Viskositäten wird von einem adiabatischen Prozeß ausgegangen und Q_{out} kann vernachlässigt werden. Mit der berechneten Probenerwärmung und der VFT-Gleichung ($\log \eta = A + B/(T - T_0)$) wird eine temperaturbedingte Viskositätserniedrigung bestimmt [Brü1994a]:

$$\log \eta_{0T} = A + \frac{B}{T + \Delta T - T_0} \quad (\text{Gl.3.6})$$

mit A, B und T_0 = VFT-Konstanten

η_{0T} = Newton'sche Viskosität der aktuellen Probentemperatur ($T + \Delta T$)

Andererseits ist $Q_{\text{in}} \approx Q_{\text{out}}$, wenn die Messzeit Δt sehr groß ist, z.B. bei sehr geringen Deformationsraten \dot{h} , dann ist der Grenzwert $\lim \Delta T = 0$ und η_{0T} entspricht $\eta(t)$.

Um die strukturell bedingte Änderung der Viskosität, also das nicht – Newton'sche Verhalten des Glases, bestimmen zu können, muß mit Gleichung (3.3) bestimmte Viskosität um die thermisch bedingten Viskositätserniedrigung korrigiert werden. Dann ergibt sich für die nicht – Newton'sche Viskosität η_{nN} folgende Beziehung [Brü1994a]:

$$\eta_{nN} = \eta(t) + (\eta_0 - \eta_{0T}) \quad (3.7)$$

mit $\eta(t)$ = gemessene Viskosität (Gleichung (3.3))

η_0 = Newton'sche Viskosität

η_{0T} = Newton'sche Viskosität der aktuellen Probertemperatur ($T+\Delta T$)

Die Zugspannungsverteilung in einem verpressten Glaszylinder wird von Nadai [Nad1963] beschrieben. Die maximale Zugspannung liegt in der äquatorialen Zylindermanteloberfläche, wo es beim Überschreiten der Festigkeit der Glasschmelze zum Reißen der Probe kommt. Die zeitabhängige Zugspannung kann wie folgt berechnet werden [Brü1994a]

$$\sigma_t(t) = \frac{3\eta(t)\dot{h}(t)}{h^3(t)} \left[R^2 \left(\left(\frac{h_0}{h(t)} \right)^{1.5} - 1 \right) + \frac{h^2(t)}{2} \right] \quad (3.8)$$

mit R = Radius des Glaszylinders zur Zeit $t=0$

h_0 = Höhe der Probe zur Zeit $t=0$

$h(t)$ = Höhe der Probe nach der Presszeit t

$\dot{h}(t)$ = Deformationsrate der Probe nach der Presszeit t

$\eta(t)$ = gemessene Viskosität (Gleichung (3.3))

Durch Einsetzen der Gleichung (3.3) in die Gleichung (3.8) erhält man folgende Beziehung [Yue1995b]:

$$\sigma_t(t) = F(t) \frac{2R^2 \left[\left(\frac{h_0}{h(t)} \right)^{1.5} - 1 \right] + h^2(t)}{V \left[\frac{V}{\pi h^2(t)} + 2h(t) \right]} = F(t)c(t) \quad (3.9)$$

mit R = Radius des Glaszylinders zur Zeit $t=0$

V = Probenvolumen

h_0 = Höhe der Probe zur Zeit $t=0$

$h(t)$ = Höhe der Probe nach der Presszeit t

$F(t)$ = Kraft nach der Zeit t

$c(t)$ = geometrischer Zugspannungsfaktor an der Äquatoriallinie

Im Deformationsbereich $0\% < \varepsilon < 35\%$ ist der Faktor $c(t)$ konstant, die Zugspannung ist also proportional zur belastenden Kraft $F(t)$.

Die zum ersten Heißriss führende maximale Zugspannung wird als Zugfestigkeit σ_{ts} definiert. Die korrespondierende Deformationsgeschwindigkeit ist die kritische Deformationsgeschwindigkeit \dot{h}_c . Bei steigendem Verformungsgrad nimmt \dot{h}_c und σ_{ts} im allgemeinen ab [Yue1995b].

Mit der Zylinderstauchmethode können somit drei rheologische Eigenschaften, der Spannungsaufbaumodul, die Viskosität und die Heißrissfestigkeit einer hochviskosen Glasschmelze bestimmt werden.

3.2 Kalibrierung des Viskosimeters

Für quantitative Untersuchungen ist eine Kalibrierung des Parallel-Platten-Viskosimeters notwendig. Hierfür wurde das Standardglas I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (DGG) verwendet, da es der Zusammensetzung und den rheologischen Eigenschaften des verwendeten Ausgangsglases ähnlich ist. Zur Kalibrierung wurden Messungen bei der für die Viskosität von 10^{11} Pa s angegebenen Temperatur von 574°C durchgeführt. Die gemessenen Viskositäten des Standardglases I wichen um $0,05 \log$ Einheiten von der angegebenen Viskosität unter Verwendung der Krafteinschübe (Messbereich der Elektronik) mit den Messgrenzen von 20 und 50 kN ab. Für die Krafteinschübe, mit den Messgrenzen von 10 und 100 kN, waren die Abweichungen höher und betragen $0,37 \log$ Pa s. Hieraus folgte, dass die Messungen an den Proben soweit es die Messbedingungen erlaubten mit den Krafteinschüben, mit den Messgrenzen 20 und 50 kN durchgeführt wurden und die Ergebnisse nicht weiter korrigiert werden mussten, da die Abweichung von $0,05 \log$ Einheiten in der maximalen Streubreite der Messwerte von $0,05 \log$ Einheiten enthalten ist. Der Fehler ergibt sich für geringe Deformationskräfte durch den größten und kleinsten Messwert der Viskosität einer Messkurve. Für die Viskositätswerte werden die Mittelwerte angegeben. War es aufgrund der Messbedingungen (Kräfte > 50 kN) nötig den Krafteinschub für 100 kN zu verwenden, wurden die Viskositätswerte um den Wert $0,37 \log$ Pa s korrigiert. Diese Korrektur musste nur für das porenfreie Glas A 0 im Bereich höherer Deformationsgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Alle Messungen an den Sintergläsern und Schaumgläsern konnten im gesamten Messbereich mit dem Krafteinschub 50 kN durchgeführt werden.

4. Probenherstellung und Charakterisierung

4.1 Auswahl des Glassystems

Zur Herstellung von porösen Gläsern können verschiedene Verfahren angewendet werden: Auslaugen von entmischten Gläsern (poröse Gläser) [Jan1982], Sintern [Mac1950], Schäumen [Hüb1954, Sch1954, Kös1981], und Einschließen von Gas durch sehr kurzes Aufschmelzen von Glaspulver. Weiterhin gibt es noch die Möglichkeit poröse Gläser herzustellen, in dem Gase unter entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen in Glasschmelzen gelöst und unter atmosphärischem Druck in Form von sphärischen Poren wieder entgast werden [Lej1999]. Ein offen poriges Glas mit Porenvolumen zwischen 20 – 80 Vol.-% kann durch Sintern von Glaspulver mit anorganischen, wasserlöslichen Salzen und anschließendem Auswaschen der Salze mit Wasser bei Raumtemperatur hergestellt werden [Greu1994]. Mit diesem Verfahren sind Porengrößen im Bereich von 10 – 160 µm möglich. Alle diese Verfahren haben Vor- und Nachteile. Diese sind abzuwägen um ein Glassystem mit definierten Porenform, -größe und Porosität herzustellen.

Als poröse Gläser werden von Janowski [Jan1982] ausschließlich poröse SiO₂-reiche Gläser (ca. 96 Gew.-% SiO₂) bezeichnet. Diese Gläser werden auf der Grundlage von Alkaliborosilicatgläsern, in der Regel handelt es sich hierbei um Natriumborosilicatgläser, hergestellt. Alkaliborosilicatgläser, deren Zusammensetzungen im Bereich der Borsäureanomalie liegen, entmischen in eine fast unlösliche SiO₂-reiche Phase und in eine leicht lösliche alkalireiche Boratphase. Diese Phasen bilden eine zusammenhängende Durchdringungsstruktur (spinodale Entmischung). Die alkalireiche Boratphase wird mit Säuren oder Wasser entfernt und es bleibt ein SiO₂-reiches Skelett zurück. Mit diesem Verfahren können mit entsprechenden Temperaturführungen und Extraktionsverfahren Porengrößen von 0,2 - 1000 nm eingestellt werden [Jan1982].

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Begriff „poröse Gläser“ auch auf andere Gläser mit Poren angewandt werden. Diese und ihre Herstellungsverfahren werden im folgenden näher beschrieben.

Sinterglas ist Glas, das durch Sintern von Glaspulver hergestellt wird. Hierbei wird das Pulver auf eine Temperatur oberhalb der Transformationstemperatur geheizt. Die Glaspartikel sintern durch viskoses Fließen zusammen und dabei verringert sich die Dichte des Grünkörpers. Das Sinterverhalten von Glaspartikeln ist von deren

Größe, Form und Verteilung, sowie von der Viskosität abhängig. Das erste Model zur Beschreibung des Sinterverhalten von gleichgroßen sphärischen Partikeln wurde von Frenkel [Pra2001] aufgestellt. Es wird von einem lose gepackten Pulver mit einer relativen Packungsdichte $\rho_{\text{rel}} = 0,6$ ausgegangen. Das Frenkel-Model kann bis zu einer relativen Verdichtung $\rho_{\text{rel}} = 0,8$ angewendet werden. Die relative Dichte kann nach Frenkel als:

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho(t)}{\rho_0} = \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r}\right)^{-3} \quad (4.1)$$

mit ρ_{rel} = relative Verdichtung, $\rho(t)$ = Schüttdichte, ρ_g = Dichte des Glases, t = Sinterzeit, γ = Oberflächenspannung, r = Partikelradius, ρ_0 = relative Gründichte, $\eta(T)$ Viskosität des Glases bei der Sintertemperatur bestimmt werden.

Für die Verdichtungsrate von Sintergläsern mit isolierten Poren, (relative Dichte > 0,8) haben Mackenzie und Shuttleworth folgende Beziehung aufgestellt [Mac1949]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)}(1-\rho) \quad (4.2)$$

mit a_0 = Porenradius zur Zeit $t = 0$.

Schaumgläser sind Gläser, die mit einer großen Anzahl von Gasblasen gleichmäßig durchsetzt sind [Hüb1954]. Die Blasen können eine polyedrische oder sphärische Form haben. Zur Herstellung hat sich das Pulververfahren durchgesetzt, hierbei wird Glaspulver mit einem Blähmittel vermengt und durch entsprechende Temperaturführung aufgebläht [Sch1954]. Die Blähmittel können in zwei große Gruppen eingeteilt werden [Kös1981]:

1. Blähmittel, die sich oberhalb des Erweichungspunktes des Glases unter Entwicklung von gasförmigen Komponenten (O_2 , CO_2 , H_2O , SO_2) zersetzen. Hierzu gehören z.B. MnO_2 ($\rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$), CaCO_3 ($\rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), Talk ($\rightarrow \text{Mg-Silicat} + \text{H}_2\text{O}$) und CaSO_4 ($\rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2$). Die Zersetzung dieser Substanzen erfolgt in einem Temperaturbereich von 750 – 950°C.
2. Blähmittel, die oberhalb des Erweichungspunktes des Glases unter Entwicklung von gasförmigen Reaktionsprodukten mit der Atmosphäre und / oder dem Glas reagieren. Zu dieser Gruppe zählen z.B. Kohlenstoff und kohlenstoffhaltige Materialien, wie Zucker oder organische Abfallstoffe. Letztere werden kommerziell

häufig genutzt. Mit diesen Zusätzen liegt die Blähtemperatur im Bereich von 800 – 900°C. Die so hergestellten Blähglasprodukte sind feinporig. Die Blähgase sind CO₂ und CO. Ein weiteres Blähmittel in dieser Gruppe ist das Siliziumcarbid. Es kann in einem großen Temperaturintervall (800 – 1150°C) als Blähmittel eingesetzt werden [Kös1981].

Die Größe der Poren und das Porenvolumen kann durch die Korngröße des Glases und des Blähmittels sowie durch die Menge des Blähmittels gesteuert werden. Mit diesem Verfahren können Porengrößen im µm - Bereich erzeugt werden [Kös1981].

Für die experimentelle Zugänglichkeit der rheologischen Eigenschaften mit der Zylinderstauchmethode müssen vom Glassystem folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Poren sollen eine einfache Geometrie haben, um Änderungen der Form infolge des Fließvorgangs einfach erfassen zu können. Hierfür sind sphärische Poren gut geeignet.
- Die chemische Zusammensetzung des Glases soll nicht verändert werden, um die Ausbildung von Diffusionsschichten ausschließen zu können.
- Die Porenparameter sollen in weiten Grenzen variabel sein, um ihren Einfluss systematisch untersuchen zu können.
- Die Herstellung poröser Gläser soll in relativ großen Mengen möglich sein und reproduzierbare Porenvolumina ergeben, da für jede Messreihe mindestens 10 Zylinder ($h \approx D \approx 10$ mm) benötigt werden.
- Die Transformationstemperatur T_g des Glases darf 700°C nicht überschreiten.

Das Verfahren zur Herstellung von porösen Gläsern, durch Auslaugen entmischter Gläser, erlaubt eine Steuerung der Porengröße. Allerdings haben die Poren eine offene Struktur, diese erschwert die Beobachtung und Bewertung von Änderungen in Folge des Fließvorgangs. Außerdem liegen die Glaszusammensetzungen durch ihren hohen SiO₂-Gehalt außerhalb des experimentell erfassbaren Temperaturbereiches.

Sintergläser haben den Vorteil, dass bei ihrer Herstellung die Chemie des Glases nicht verändert wird. Allerdings weisen die entstehenden Poren keine einfache Geometrie auf.

Schaumgläser können mit polyedrischen und kugeligen Poren hergestellt werden. Durch die Zugabe des Blähmittels wird allerdings die chemische Zusammensetzung verändert. Es besteht bei diesem Verfahren jedoch die Möglichkeit die Porengröße durch die Korngrößen der Glas- und Blähmittelfraktionen zu variieren. Außerdem kann durch die Menge des zugesetzten Blähmittels die Porosität gesteuert werden.

Eine weitere Alternative, poröses Glas zu erhalten, stellt das kurze Aufschmelzen von Glaspulver dar, bei dem hauptsächlich Luft durch das Zusammenfließen der Glaspartikel eingeschlossen wird. Im weiteren Text werden nach diesem Verfahren hergestellten diese Gläser als „Aufschmelzgläser“ bezeichnet. Das Verfahren hat den Vorteil, dass sphärische Poren entstehen und die chemische Zusammensetzung nicht verändert wird. Allerdings ist die Porosität nur unzureichend zu steuern und Volumen über 10 Vol.-% können nicht eingestellt werden [Lej1994].

Für die rheologischen Untersuchungen wurden deshalb die Verfahren die zu Sinterglas, Schaumglas und Aufschmelzglas führen, ausgewählt. Das Sinterglasverfahren wurde gewählt, da mit dieser Methode die Chemie des Glases nicht verändert wird und die Porosität bis 35 Vol.-% variiert werden kann. Auch bei der Herstellung des Aufschmelzglases wird die Chemie nicht verändert und es können sphärische Poren erhalten werden. Das Schaumglasverfahren wurde als Herstellungsmethode gewählt, da bei dieser Methode die Porosität und die Porengröße definiert eingestellt werden kann. Außerdem können sphärische Poren hergestellt werden, die eine Untersuchung von fließinduzierten Geometrieänderungen ermöglicht.

Für das Ausgangsglas wurde eine Zusammensetzung gewählt, die mit der des Floatglas vergleichbar ist. Dadurch konnten rheologischen Eigenschaften des Floatglases für Vorversuche genutzt werden. Es wurden Glassphären mit verschiedenen Durchmessern der Firma Potters-Ballotini verwendet. Die von der Firma angegebene Zusammensetzung ist in Tabelle 4. 1 angegeben.

Elementoxide	Gew-%
SiO ₂	72,5
Na ₂ O	13,7
CaO	9,8
MgO	3,3
Al ₂ O ₃	0,4
FeO/Fe ₂ O ₃	0,2
K ₂ O	0,1

Tab.4.1: Glaszusammensetzung der verwendeten Glassphären (Angabe: Fa. Potters-Ballotini)

Im Temperaturbereich der Schaumglasherstellung zeigt Floatglas eine Oberflächenkristallisation [Deu1993]. Um den Effekt der Kristalle in die Untersuchungen mit einbeziehen zu können, wurde ein Glas ohne Blähmittel bei den T,t-Bedingungen der Schaumglasherstellung hergestellt und untersucht.

4.2 Probenherstellung

Porenfreies Glas und Aufschmelzglas

Ein porenfreies Referenzglas wurde aus Glassphären ($\varnothing = 100-200 \mu\text{m}$) erschmolzen. Hierfür wurden die Glassphären in einem Platintiegel bei 1550°C in einem elektrisch beheizten Kammerofen für 2 Stunden aufgeschmolzen und in eine Graphitform gegossen. Anschließend wurde das Glas in einen vorgeheizten auf 550°C Muffelofen gegeben und langsam (2 K/min) abgekühlt, um das Glas zu entspannen. Das gekühlte Glas wurde durch Bohren und Sägen weiter verarbeitet. Dieses Glas wird als Probe A 0 bezeichnet.

Zur Darstellung von Glas mit sphärischen Poren wurden Glassphären ($\varnothing = 100-200 \mu\text{m}$) bei 1420°C für 23 Minuten in einem Platintiegel geschmolzen und anschließend in eine Graphitform gegossen. Das Glas wurde in einen auf 550°C vorgeheizten Muffelofen zum Entspannen für 2 Stunden gegeben und mit einer Abkühlrate von

2°K/min langsam abgekühlt. Dieses Glas wird als Probe A 1 bezeichnet. Tabelle 4.2 fasst die Schmelzbedingungen der Gläser A 0 – A 1 zusammen.

Proben-#	Schmelztemperatur (°C)	Schmelzzeit (min)	Entspannungstemperatur (°C)	Abkühlrate bis 25°C (K/min)
A 0	1550	120	550	2
A 1	1420	23	550	2

Tabelle 4.2: Herstellungsparameter des porenfreien Referenzglases A 0 und des Aufschmelzglases A 1

Sinterglas

Für die Herstellung von Sintergläsern wurden Glassphären mit einem Durchmesser von 420-590 µm verwendet. Diese wurden mit Schüttdichte ohne Last in einer Abdampfschale aus Porzellan in einem Muffelofen bei Temperaturen von 720°C bis 750°C gesintert. Die Sinterparameter wurden in Vorversuchen ermittelt. Es zeigte sich, dass bei zu großen Abkühlraten die Proben in mehrere Teile zersprangen. Daher wurden die Proben mit einer Abkühlrate von 3,5 - 3,8 K/min auf 550°C und anschließend mit einer Abkühlrate von 1 K/min auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. So konnten Sinterglasscheiben mit einem Durchmesser von 84 mm hergestellt werden. Tabelle 4.3 fasst die Sinterparameter der Probenreihen S 1 – S 4 zusammen.

Proben-#	Aufheizrate (°C/min)	Sintertemperatur (°C)	Sinterzeit (min)	Abkühlrate bis 550°C (°C/min)	Haltezeit bei 550°C (min)	Abkühlrate bis 25°C (°C/min)
S 1	2	750	60	1	180	1
S 2	5,8	720	60	3,8	5	1
S 3	6	740	60	3,5	5	1
S 4	5,9	730	60	3,7	5	1

Tabelle 4.3: Herstellungsparameter der Sintergläser S 1 – S 4

Schaumglas

In Vorversuchen wurden zunächst Blähmittel auf ihre Eignung untersucht und die Temperaturführung entsprechend angepasst. Es wurde gemahlenes Floatglas und Glassphären der Fraktionen von 0-50 μm , 0-100 μm , 100-200 μm und 420-590 μm verwendet. Als Blähmittel wurden Calciumcarbonat CaCO_3 , Natriumcarbonat Na_2CO_3 und Siliciumcarbid SiC getestet. Zum Einsatz kam ein gefälltes Calciumcarbonat bzw. Natriumcarbonat p.A. (Fa. Merck) und ein Siliciumcarbid mit einer Korngröße von ca. 2 μm (Fa. Elektroschmelzwerke Kempten). Die Blähmittel wurden dem Glas in verschiedenen Konzentrationen hinzugefügt und zum Homogenisieren des Gemisches für 2 Stunden im Taumelmischer vermengt. Anschließend wurden die Gemische bei verschiedenen Temperaturen gesintert und geschäumt. Es zeigte sich schon bei den ersten Versuchen, dass die mit Siliciumcarbid hergestellten Schaumgläser sehr gleichmäßige Gefüge besitzen. In Abb. 4.1 sind die unterschiedlichen Gefüge, die mit SiC (Bild a) und mit CaCO_3 erzeugt wurden, gegenübergestellt.

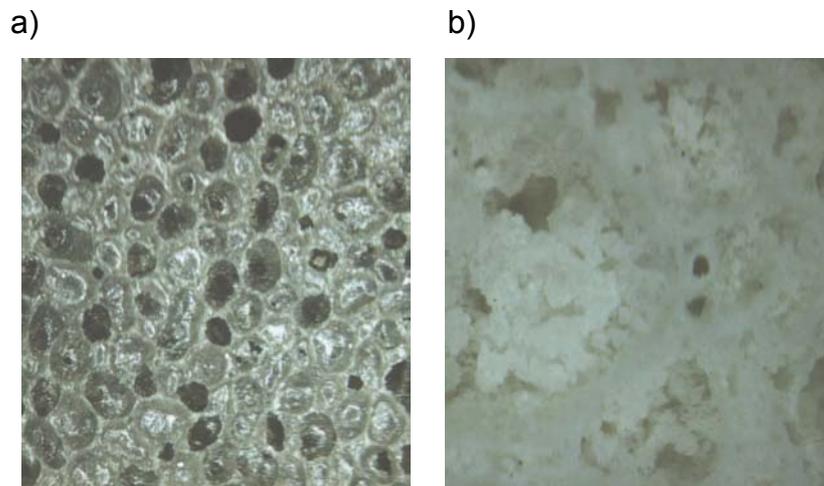


Abb.4.1: Durch unterschiedliche Blähmittel erzeugte Porengefüge a) SiC b) CaCO_3

Als Blähmittel wurde auf Grund der Ergebnisse aus den Vorversuchen Siliciumcarbid (SiC) ausgewählt. In einem zweiten Schritt wurde die Temperaturführung sowie die Menge an SiC optimiert. Es wurden Versuche bei 850°C, 900°C, 950°C und 1000°C durchgeführt. Bei 850°C wurde kein Blähen der Glasschmelze beobachtet, da bei diesen Temperaturen noch keine Reaktion des SiC erfolgt. Bei 900°C und 950°C schäumt die Glasschmelze auf. Innerhalb dieses Temperaturbereiches wurden keine signifikanten Unterschiede im Gefüge festgestellt. Bei 1000°C schäumte die

Schmelze mit höheren SiC-Gehalten aufgrund der geringen Viskosität und hohem Gasanteil aus dem Tiegel heraus. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb 900°C als Blähtemperatur ausgewählt. Anschließend wurde nun das Verhältnis von zugegebener SiC-Menge zur entstandenen Porosität bestimmt. Hierfür wurden Glassphären mit 100 – 200 µm Durchmesser mit verschiedenen SiC-Gehalten 0 bis 0,5 Gew.-% geschäumt. Diese Versuche erfolgten mit einer Aufheizrate von 7,3 K/min bei einer Blähtemperatur von 900°C und einer Abkühlrate von 2,4 K/min. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit Blähmittelzugaben bis 0,5 Gew.-% die Porosität bis ≈ 85 Vol.-% variiert werden kann.

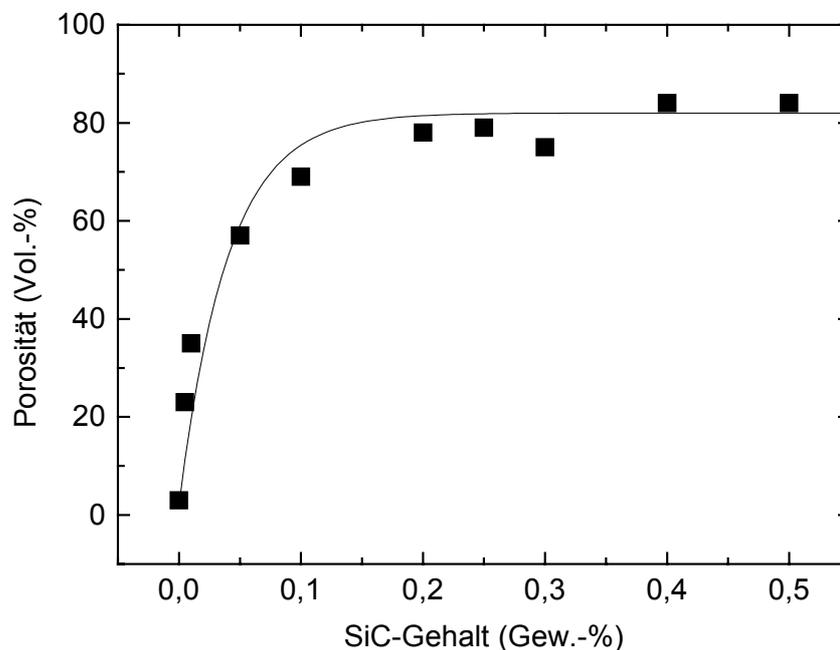


Abb.4.2: Porosität als Funktion des SiC-Gehaltes bei der Schaumglasherstellung mit Glassphären von 100-200 µm Durchmesser

Der Anstieg der Porosität mit steigendem SiC-Gehalt lässt sich mit folgender Exponentialfunktion:

$$P = 82 - 80 \exp\left(\frac{-X_{\text{SiC}}}{0,04}\right) \quad (4.3)$$

mit X_{SiC} = SiC-Gehalt anpassen.

Basierend auf den in diesem Kapitel dargestellten Ergebnissen wurden Schaumglasproben für die rheologischen Untersuchungen hergestellt. In Tabelle 4.4 sind die Herstellungsbedingungen zusammengestellt.

Proben - #	Glassphären Ø (µm)	SiC Zugabe (Gew.-%)	Aufheizrate (°C/min)	Prozess T(°C)/ Dauer(h)	Abkühlrate (°C/min)
Sch 1	100-200	0	7,3	900 / 0,5	2
Sch 1a	100-200	0	7,3	900 / 50	2
Sch 2	100-200	0,05	7,3	900 / 0,5	2
Sch 3	100-200	0,01	7,3	900 / 0,5	2
Sch 4	100-200	0,005	7,3	900 / 0,5	2
Sch 5	100-200	0,03	7,3	900 / 0,5	2
Sch 6	100-200	0,07	7,3	900 / 0,5	2
Sch 7	420-590	0,01	7,3	900 / 0,5	2

Tabelle 4.4: Herstellungsbedingungen der untersuchten Schaumgläser: Sch 1–Sch 7

4.3 Gefügecharakterisierung poröser Gläser

Um den Einfluss der Porenparameter auf das rheologische Verhalten der Schmelzen beurteilen zu können, ist eine Gefügecharakterisierung notwendig. Diese beinhaltet eine Analyse der Proben in Bezug auf Form, Größe, Anzahl und Verteilung der Poren durch rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, sowie der Kristallisation der Gläser mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Der Kristallanteil wurde mittels dem Ruhland-Verfahren bestimmt [Sch1998]. Aufgrund der beobachteten Oberflächenkristallisation beim Schaumglasprozess wurde zusätzlich die chemische Zusammensetzung des Glases, der Kristalle und des Kontaktbereiches Glas / Kristalle untersucht. Hierfür wurden Mikrosonden und EDX- Untersuchungen durchgeführt.

4.3.1 Gefüge der Sintergläser und des Aufschmelzglases

Das Gefüge der Sintergläser wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurden Proben von ca. 10 mm Durchmesser verwendet, die mit Siliciumcarbid und Aluminiumoxid geschliffen und poliert wurden.

Die Sintergläser zeigen ein typisches Gefüge mit unregelmäßig geformten Poren. In Abbildung 4.3 ist das Gefüge von Glas S 2 und S 3 dargestellt.

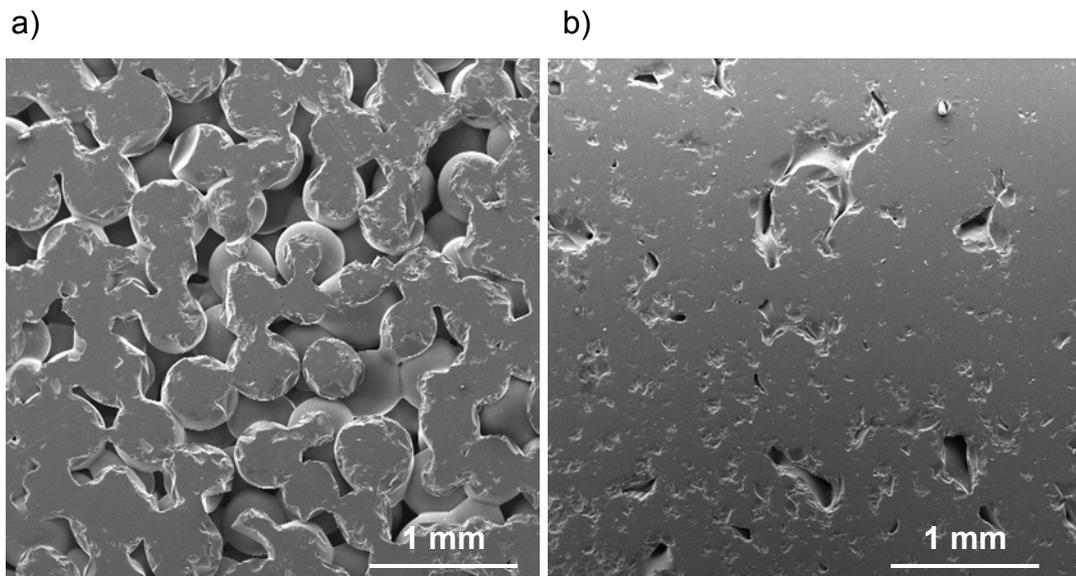


Abb.4.3: Ausgangsgefüge a) Glas S 2 und b) Glas S 3

Die Porosität und die Porengröße dieser Gläser wurden aus Gefüeaufnahmen mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware ImageC[®] bestimmt. In Abbildung 4.4 ist eine typische Porengrößenverteilung dargestellt. In Tabelle 4.6 sind die Porengrößenbereiche, der Mittelwert der Porendurchmesser und der Durchmesser, der durch eine Gauß'sche Verteilungskurve erhalten wird, zusammengestellt.

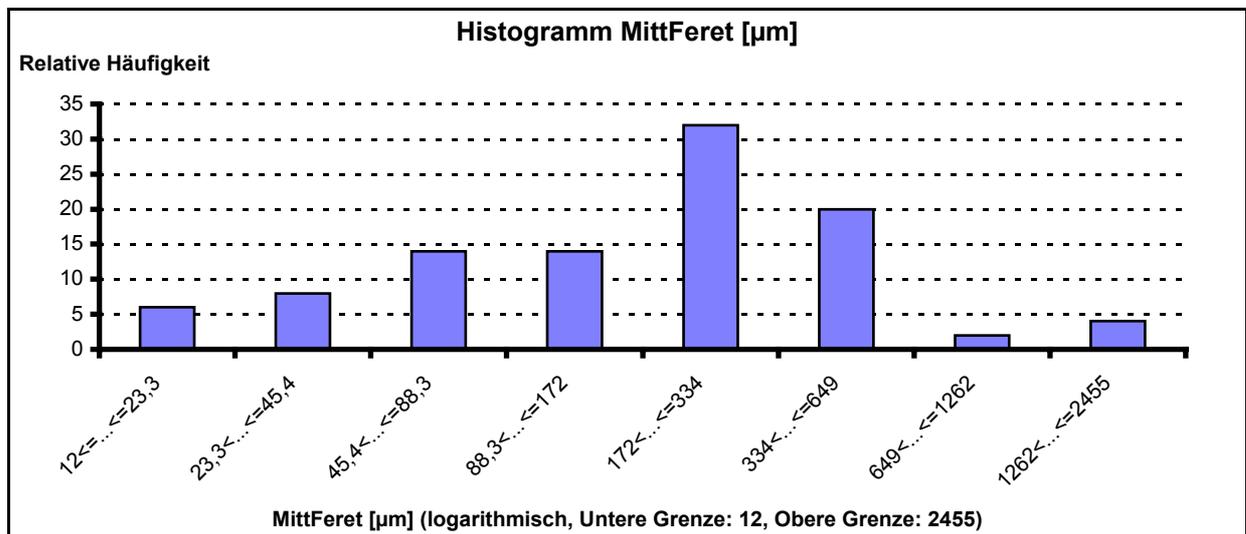


Abb.4.4: Häufigkeitsverteilung der Porengröße (mittlerer Feret-Durchmesser) für das Glas S 2

Für die Porositäten, die durch die Gefügeauswertung bestimmt wurden, wurde die Standardabweichung nach Exner und Hougardy berechnet [Exn1986]:

$$s(V_V) = A_A \sqrt{\left(\frac{s(A)}{\bar{A}}\right)^2 + 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{N(A)}} \quad (\text{Gl.4.4})$$

mit V_V = Volumenanteil, A_A = Flächenanteil, $s(A)$ = Standardabweichung der Anschnittflächen, \bar{A} = Mittelwert der Anschnittflächen, $N(A)$ = Anzahl der Anschnittflächen.

Zusätzlich wurde die Porosität über die Dichte der Probenzylinder ermittelt. Die Dichtebestimmung erfolgte nach Archimedes durch wiegen an Luft und in Wasser. Die Dichte des porenfreien Referenzglases A 0 beträgt 2,501 g/cm³. Die Porosität wird durch folgende Beziehung berechnet [Hüb1954]:

$$P = \frac{\rho_g - \rho_{sch}}{\rho_g} \quad (\text{Gl.4.5})$$

mit P = Porosität

ρ_g = Dichte des kompakten Glases,

ρ_{sch} = Dichte des porösen Glases.

Da hierfür alle Probenzylinder einer Meßreihe gemessen wurde, wird hier die Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum P_n^2}{n-1}} \quad (4.6)$$

mit n = Anzahl der Proben als Fehler in Tabelle 4.6 angegeben.

Auch für das Glas nach dem Aufschmelzverfahren wurde die Porosität über eine Dichtebestimmung ermittelt. In Tabelle 4.6 sind Porosität und Porengrößen der Gläser S 1 – S 4 und A 1 zusammengestellt.

Proben- #	P (Vol.-%) Gefügeanalyse	P (Vol.-%) Dichte	Poren - \varnothing μm (mittlere Feret - \varnothing)	Mittelwert Poren - \varnothing	mittl. Poren - \varnothing μm (Gauss)
S 1	-	$3 \pm 0,5$	-	-	-
S 2	32 ± 9	30 ± 2	12 – 2454	320 ± 459	344
S 3	7 ± 1	$11 \pm 2,5$	12 – 749	91 ± 107	69
S 4	29 ± 7	23 ± 1	28 – 2068	316 ± 381	332
A 1	-	10 ± 2	-	-	-

Tabelle 4.6: Porenvolumen und -größen der Sintergläser und des Aufschmelzglases

Die Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens und der Transformationstemperatur des porenfreien Glases und der Sintergläser S 2 – S 4 erfolgte mit Hilfe dilatometrischer Methoden. Abbildung 4.5 zeigt die relative Längenänderung als Funktion der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass sich das Ausdehnungsverhalten der Sintergläser S 2 – S 4 von dem Verhalten des porenfreien Glases nicht signifikant unterscheidet.

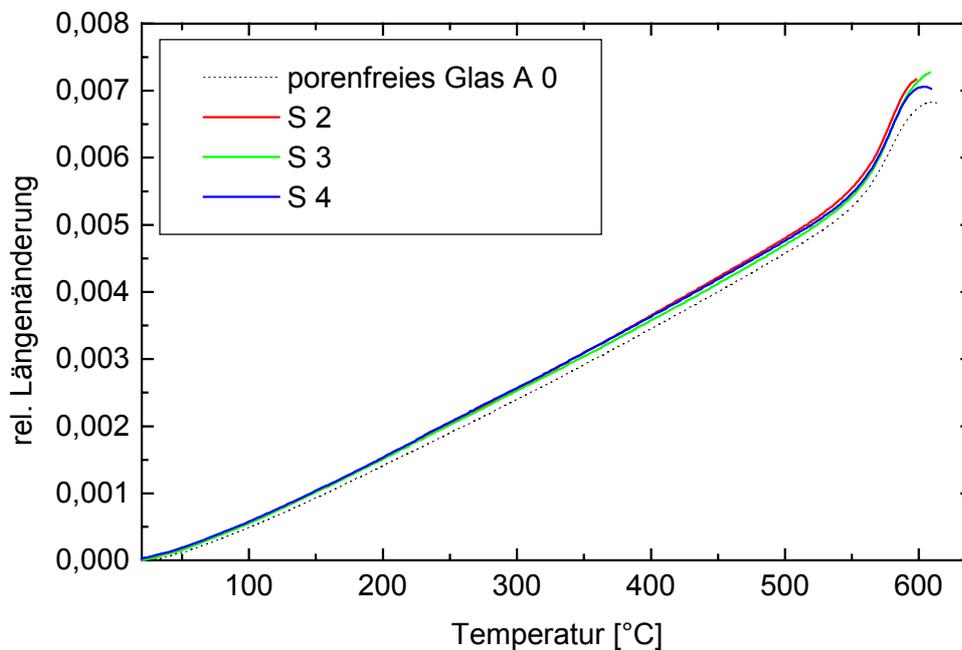


Abb. 4.5: Relative Längenänderung als Funktion der Temperatur des blasenfreien Referenzglases A 0 und der Sintergläser S 2 – S 4

Für die Gläser S 1 und A 1 konnten aufgrund der geringen Probenmengen keine dilatometrischen Messungen durchgeführt werden. In Tabelle 4.7 sind die aus den

dilatometrischen Messungen resultierenden Transformationstemperaturen T_g und Ausdehnungskoeffizienten α aufgeführt.

Proben-#	Transformations- temperatur [°C] T_g	linearer thermischer Ausdehnungs- koeffizient $\alpha_{100-400^\circ\text{C}} 10^{-6}\text{K}^{-1}$	linearer thermischer Ausdehnungs- koeffizient $\alpha_{(T_g-(T_g+30\text{K}))} 10^{-6}\text{K}^{-1}$
porenfrees Glas A 0	542 ± 2	$9,9 \pm 0,01$	$30 \pm 0,01$
S 2	541 ± 2	$10,29 \pm 0,01$	$33,75 \pm 0,01$
S 3	541 ± 2	$10,73 \pm 0,01$	$31,9 \pm 0,01$
S 4	541 ± 2	$10,18 \pm 0,01$	$30,58 \pm 0,01$

Tab.4.7: Transformationstemperatur T_g und lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten des porenfreien Glases A 0 und der Sintergläser S 2 – S 4

Eine Abhängigkeit der Transformationstemperatur von der Porosität ist nicht zu beobachten. Abbildung 4.6 zeigt die Transformationstemperatur T_g als Funktion der Porosität.

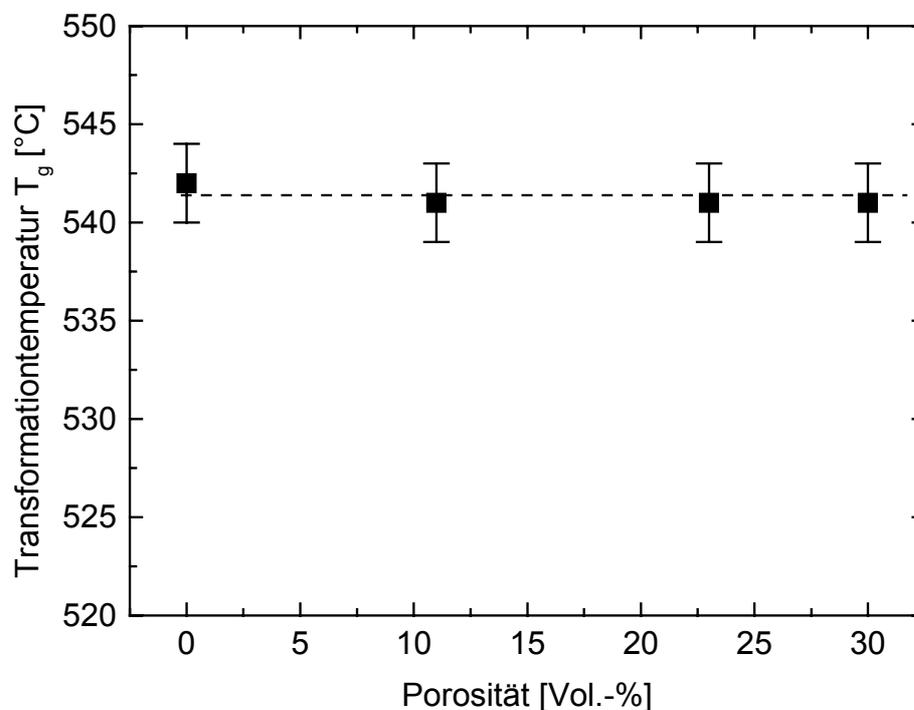


Abb. 4.6: T_g als Funktion der Porosität der Gläser A 0, S 2 – S 4

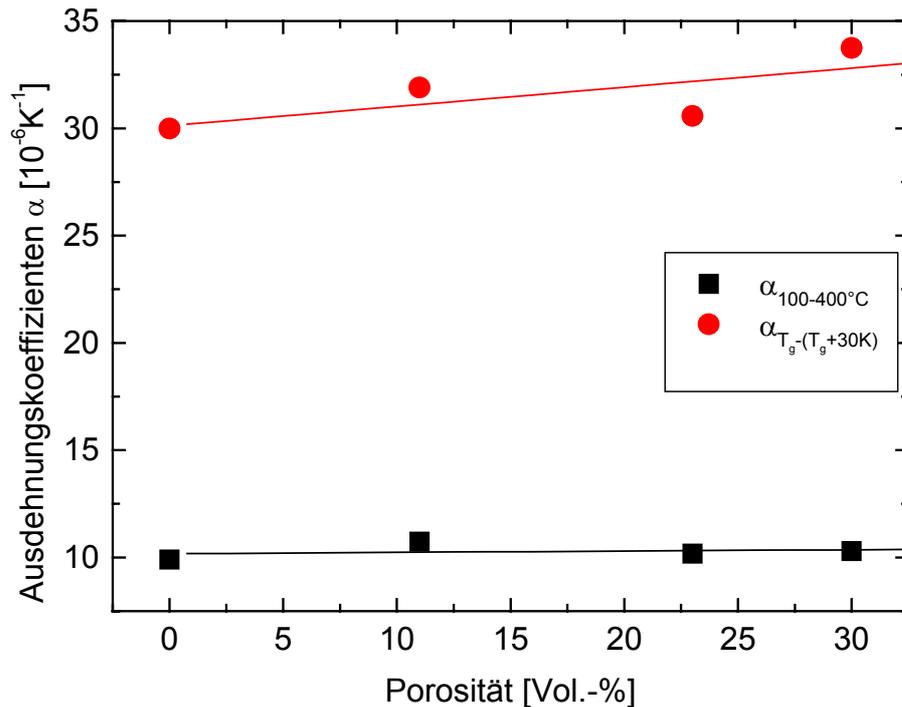


Abb. 4.7: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{100-400^\circ\text{C}}$ und $\alpha_{T_g-(T_g+30\text{K})}$ als Funktion der Porosität der Gläser A 0, S 2 – S 4

Auch für den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{100-400^\circ\text{C}}$ wird keine Abhängigkeit von der Porosität gemessen. Der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{T_g-(T_g+30\text{K})}$ steigt jedoch mit steigender Porosität an (Abb. 4.7).

4.3.2 Gefüge der Schaumgläser

Das Gefüge der Gläser Sch 1 – Sch 7 wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Hierfür wurden Proben mit einem Durchmesser von ca. 10 mm entnommen. Diese wurden plan geschliffen und poliert. Für die Bestimmung der Porendurchmesser und Porosität wurden die REM-Abbildungen der Oberfläche mit der Bildverarbeitungssoftware ImageC[®] ausgewertet. In Abbildung 4.8 und 4.9 sind zwei typische Porendurchmesserverteilungen für die Schaumgläser dargestellt. Es werden für die Schaumgläser sowohl Verteilungen mit einer Häufung bei einem Porendurchmesser als auch bei zwei Porendurchmessern beobachtet. .

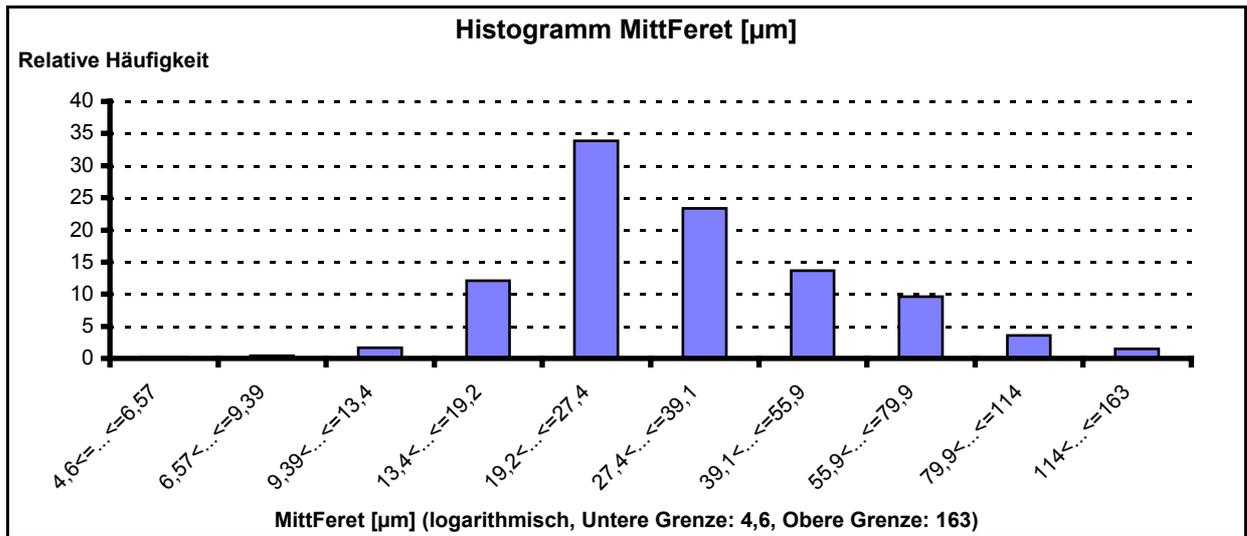


Abb.4.8: Porengrößenverteilung des Glases Sch 3

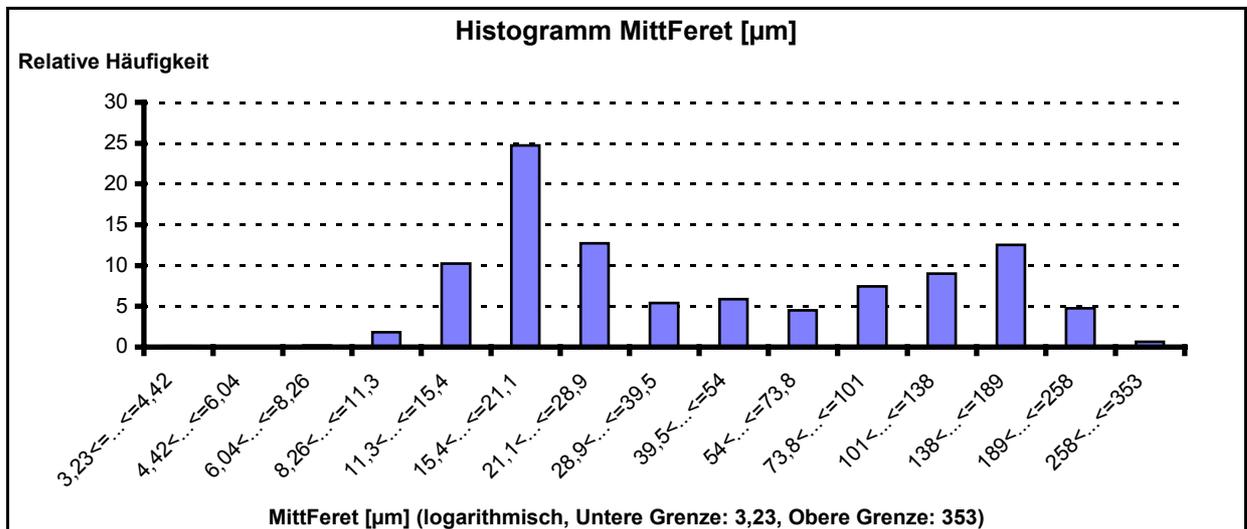


Abb.4.9: Porengrößenverteilung des Glases Sch 5

Die minimalen und maximalen Porendurchmesser, die Mittelwerte der Durchmesser und die Porendurchmesser, die durch eine Gauß'sche Verteilungskurve erhalten werden, sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt.

Die Porosität wurde zusätzlich durch die Dichtebestimmung nach Archimedes ermittelt. Hierfür wurden die gleichen Probenzylinder, die für die rheologischen Untersuchungen präpariert wurden, verwendet. Zusätzlich zur Dichtebestimmung nach Archimedes wurde die Dichte über das Volumen der Zylinder bestimmt. Da hierfür alle Probenzylinder einer Messreihe (mind. 10) gemessen wurden, wird in Tabelle 4.8 zur Fehlerabschätzung die Standardabweichung angegeben.

Der Kristallisationsgrad der Gläser wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie analysiert. Es konnten die Phasen Cristobalit, Wollastonit und Devitrit identifiziert werden. Abbildung 4.10 zeigt das Pulverdiffraktogramm des Glases Sch 4.

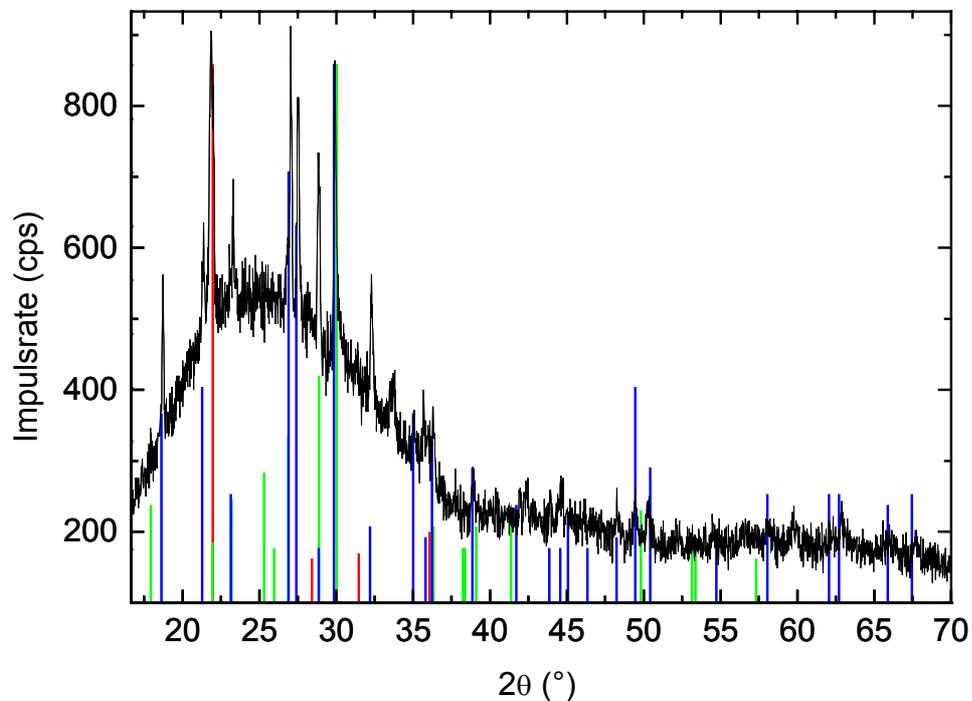


Abb.4.10: Pulverdiffraktogramm des Glases Sch 4 (— Cristobalit JCPDS 39-1425; — Wollastonit JCPDS 42-0550, — Devitrit JCPDS 23-0671)

Eine quantitative Bestimmung des Glasanteils und der einzelnen Kristallphasen wurde mit der Rietveld Methode [Wei2000] vorgenommen. Diese Methode ergab jedoch aufgrund der Realstrukturen bzw. fehlender Strukturparameter von Wollastonit und Devitrit kein zufriedenstellendes Ergebnis. Da die REM – Abbildungen nur vereinzelt Kristalle auf den Porenoberflächen erkennen lassen, wurde eine Ermittlung des Kristallanteils mit der Ruland Methode [Sch1998] durchgeführt. Dieses Verfahren wird zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades von Polymeren angewendet. Hierfür sind Röntgendiffraktogramme der teilkristallinen Gläser und des amorphen Glases notwendig. Die Kristallinität X (Vol.-%) ist hierbei durch das Verhältnis der integralen kristallinen Streuintensität zur integralen Gesamtstreuintensität gegeben [Sch1998]:

$$X = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_c(s) ds}{\int_0^{\infty} s^2 I(s) ds} \quad (4.7)$$

mit $I(s)$ = Gesamtstreuintensität

$I_c(s)$ = Streuintensität des kristallinen Anteil (Gesamtstreuintensität –
Streuintensität des amorphen Glases)

s = Streuvektor

Gleichung 4.7 setzt eine statistische Verteilung und Orientierung der Kristalle im untersuchten Pulver voraus. Das Integral der Streuintensität hängt von den Strukturparametern, wie z.B. dem Massenschwächungskoeffizienten ab [Kle1990]. Da die Kristalle eine andere chemische Zusammensetzung besitzen als das Glas kann allerdings nur eine semi-quantitative Bestimmung des Kristallanteils erfolgen. Für die Gläser Sch 1 – Sch 7 wird eine Kristallinität von jeweils ca. 5 Vol.-% bestimmt. Dieser Wert wurde für das Glas Sch 2 durch eine Gefügeauswertung der Elementverteilungsbilder bestätigt. Für das Glas Sch 1a wurde eine Kristallinität von ca. 15 Vol.-% bestimmt.

In Tabelle 4.8 ist die Porosität, der mittlere Feret - Durchmesser und der Kristallisationsgrad der Gläser Sch 1 – Sch 7 wiedergegeben.

Proben-#	P (Vol.-%) Gefügeanalyse	P (Vol.-%) Dichte	Poren-Ø µm (mittl. Feret-Ø)	Mittelwert Poren-Ø µm	mittl. Poren-Ø (Gaus)	X (Vol.-%) XRD
Sch 1	3 ± 0,5	4 ± 1	13 - 269	56 ± 41	39	5
Sch 1a	-	4 ± 0,5	-	-		15
Sch 2	59 ± 11	60 ± 2	0,5 - 324	36 ± 58	9	4
Sch 3	15 ± 1	22 ± 1	4 - 163	36 ± 22	30	4
Sch 4	11 ± 1	9 ± 1	1,5 - 97	17 ± 16	18	5
Sch 5	42 ± 6	47 ± 2	3 – 353	66 ± 64	20 / 148	4
Sch 6	54 ± 4	63 ± 2	3 – 568	93 ± 113	11 / 115	6
Sch 7	8 ± 1	8 ± 1	1 – 144	9 ± 13	26 / 247	4

Tabelle 4.8: Gefügeparameter der Gläser Sch 1 – Sch 7

In Abbildung 4.11 ist das Gefüge von Glas Sch 1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der Herstellung nach dem Schaumverfahren, jedoch ohne Zugabe eines Blähmittels eine Restporosität verbleibt. Diese beträgt ca. 3 – 4 Vol.-%.

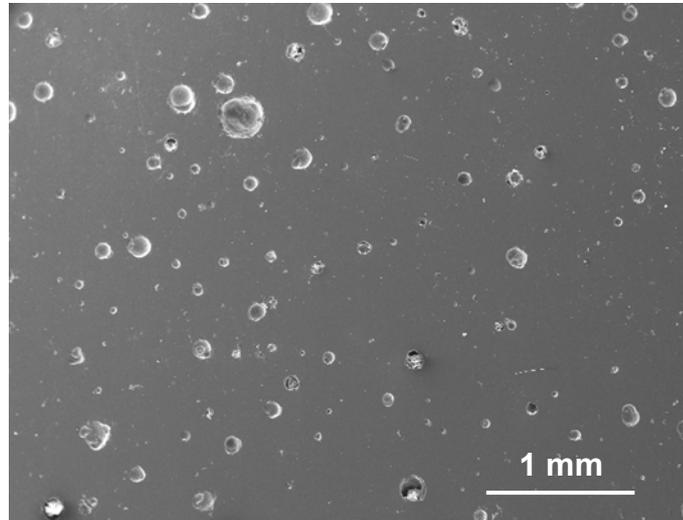


Abb. 4.11 Ausgangsgefüge von Glas Sch 1.

Abbildung 4.12 zeigt, dass mit dem Schaumverfahren, gleiche Porositäten ($P \approx 10$ Vol.-%) durch Verwendung von verschieden großen Glassphären hergestellt wurden. Während für Glas Sch 7 Glassphären mit einem Durchmesser von 420 – 590 μm zum Einsatz kamen, wurde für das Glas Sch 4 Sphären mit einem Durchmesser von 100 – 200 μm verwendet. In Abb. 4.12.a sind die Grenzflächen der einzelnen Glaskugeln zu erkennen, an denen sphärische Poren entstanden sind. Außerdem sind unregelmäßige Poren zu erkennen, wie sie beim Sintern entstehen. Abb. 4.12.b zeigt für Glas Sch 4 dagegen eine gleichmäßige Verteilung der Poren. Außerdem sind die Grenzflächen der einzelnen Glassphären nicht mehr zu erkennen.

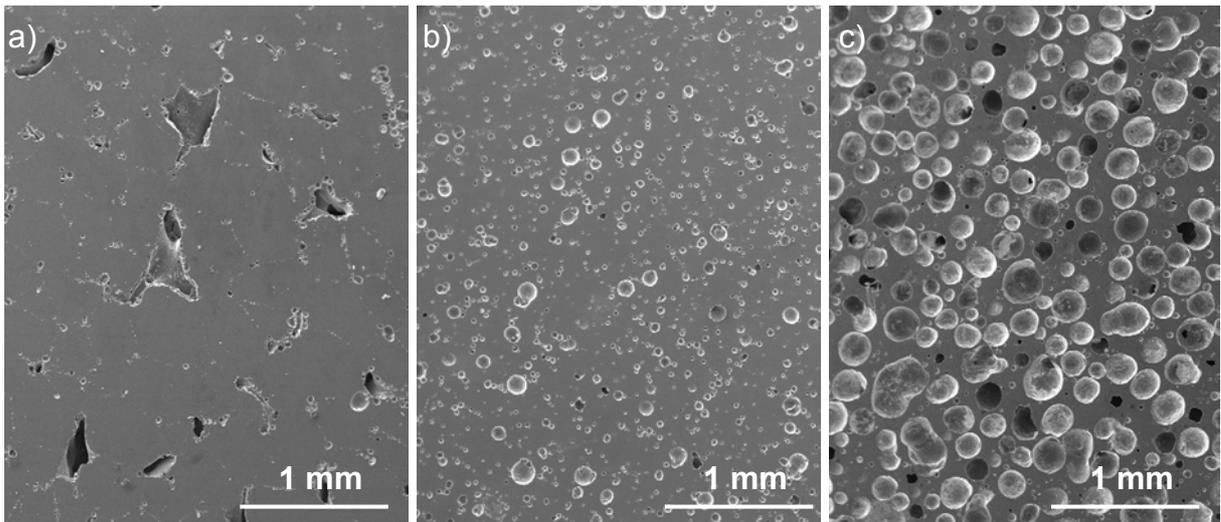


Abb. 4.12: Gefüge a) Sch 7 und b) Sch 4 c) Sch 5

In Abbildung 4.12.c ist als Vergleich das Gefüge von Glas Sch 5 mit 47 Vol.-% Porosität dargestellt. Es zeigt sphärische Poren, die relativ homogen in der Matrix verteilt sind. Dieses Gefüge ist typisch für ein poröses Glas nach dem Verfahren Schäumen. Das Gefüge von Glas Sch 7 stellt in diesem Zusammenhang eine Ausnahme da, weil es neben sphärischen Poren zusätzlich unregelmäßig geformte Poren besitzt. Außerdem ist die Verteilung der Poren nicht gleichmäßig, eine Anhäufung ist an den Grenzflächen der Glassphären zu beobachten.

Neben den Poren wurden auch nadelförmige Kristalle an den Porenoberflächen sowie in der Glasmatrix beobachtet (Abb.4.13). Die Kristallnadeln haben eine Länge von 5 – 75 μm und eine Dicke von 0,3 – 15 μm .

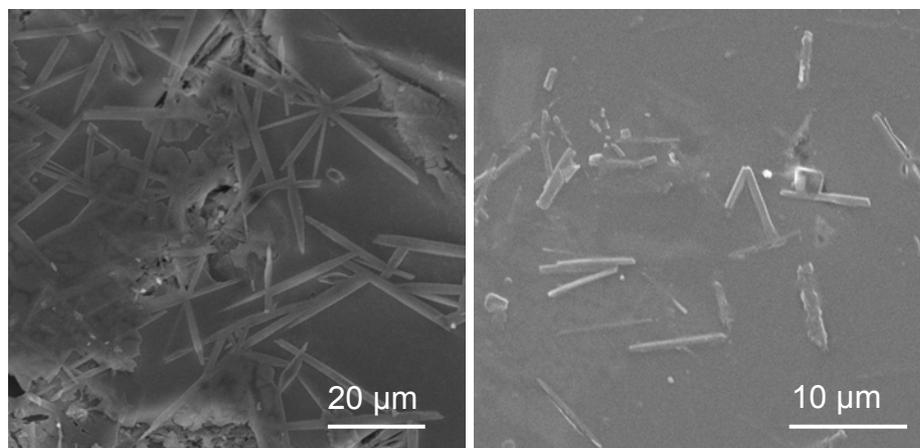


Abb.4.13: Kristalle a) auf Porenoberflächen des Glases Sch 6 und b) in der Glasmatrix des Glases Sch 1

Den Einfluss der Kristallisation auf die chemische Zusammensetzung des Glases wurde im Kontaktbereich mit Hilfe der Mikrosondenanalyse (Elementverteilung) an Glas Sch 2 untersucht. Zudem wurde die chemische Zusammensetzung der Glasmatrix, der Kristalle und deren Kontaktbereiche mittels EDX (energiedispersiven Analyse der Röntgenstrahlen) unter Verwendung des porenfreien Glases A 0 als Standard quantitativ untersucht. Die Untersuchungen zeigen gegenüber der Glasmatrix eine erhöhte Calciumkonzentration in den Kristallen. Ein signifikanter Unterschied der Zusammensetzung des Glases im Kontaktbereich zu den Kristallen konnte nicht beobachtet werden. Abbildung 4.14 zeigt zwei Linescans über einen Bereich des Glases Sch 2: a) Glasmatrix b) Glasmatrix mit Kristall (y-Position ca. 110 - 120 μm).

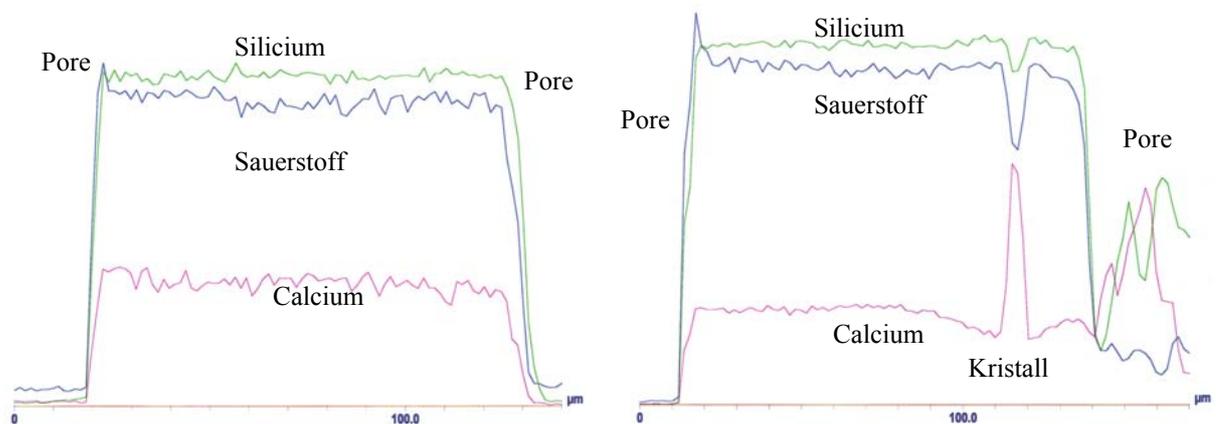


Abb.4.14: Linescans von Glas Sch 2 a) nur Glasmatrix b) Glasmatrix und Kristall.

In Abbildung 4.15 sind die Verteilungsbilder der Elemente: Ca, Si, O, Na des Glases Sch 2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Calciumkonzentration in den Kristallen gegenüber der Konzentration im Glas erhöht ist (hohe Intensität – weiß). Dagegen ist die Konzentration der Elemente Silicium, Sauerstoff und Natrium in den Kristallen geringer als in der Glasmatrix (geringe Intensität – dunkel).

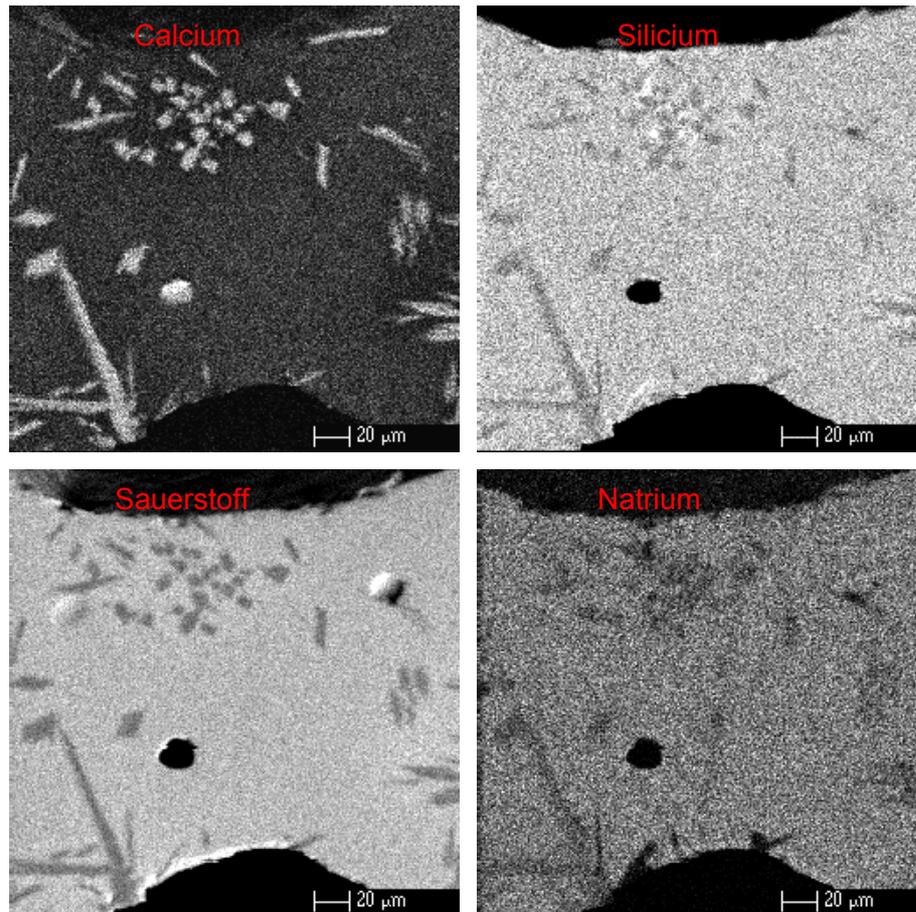


Abb.4.15: Verteilung der Elemente Calcium, Silicium, Sauerstoff und Natrium des Glases Sch 2.

Diese Ergebnisse werden durch die quantitative EDX – Untersuchung am Glas Sch 1 bestätigt (Tabelle 4.9). Außerdem zeigt die quantitative Untersuchung im Glas, das an den Kristall angrenzt, keine signifikanten Änderungen in der Zusammensetzung zur Glasmatrix. Daher wird davon ausgegangen, dass die Chemie des Glases der Probe Sch 1 nicht durch die Kristallisation beeinflusst wird und ein homogenes Glas vorliegt. Und somit keine Änderungen der rheologischen Eigenschaften der Glasmatrix erfolgen.

Element	Glasmatrix Atom-%	Kristall Atom-%	Kontaktbereich Glas/Kristall Atom-%	Cristobalit SiO ₂ Atom-%	Wollastonit CaSiO ₃ Atom-%	Devitrit Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Atom-%
O	61,99	61,27	61,72	53,25	41,32	43,33
Na	8,65	7,17	9,29			7,78
Mg	1,86	0,51	2,06			
Al	0,17	0,08	0,14			
Si	24,14	22,01	24,03	46,75	24,18	28,53
K	0,05	0,02	0,05			
Ca	3,05	8,84	2,59		34,5	20,35

Tab.4.9 Daten der Elementanalyse (EDX) der Glasmatrix, eines Kristalls und im Kontaktbereich Glas/Kristall des Glases Sch 1 und die Zusammensetzungen der Minerale Cristobalit, Wollastonit und Devitrit

Zusätzlich zu den Gefügeuntersuchungen wurden die Gläser Sch 1 – Sch 7 dilatometrisch nach DIN 52328 untersucht. Mit Hilfe dieses Messverfahrens wurde die Transformationstemperatur T_g und das thermische Ausdehnungsverhalten der Gläser bestimmt. Abbildung 4.13 zeigt die thermische Ausdehnung der Gläser Sch 1 – Sch 7 im Vergleich zum porenfreien Glas A 0.

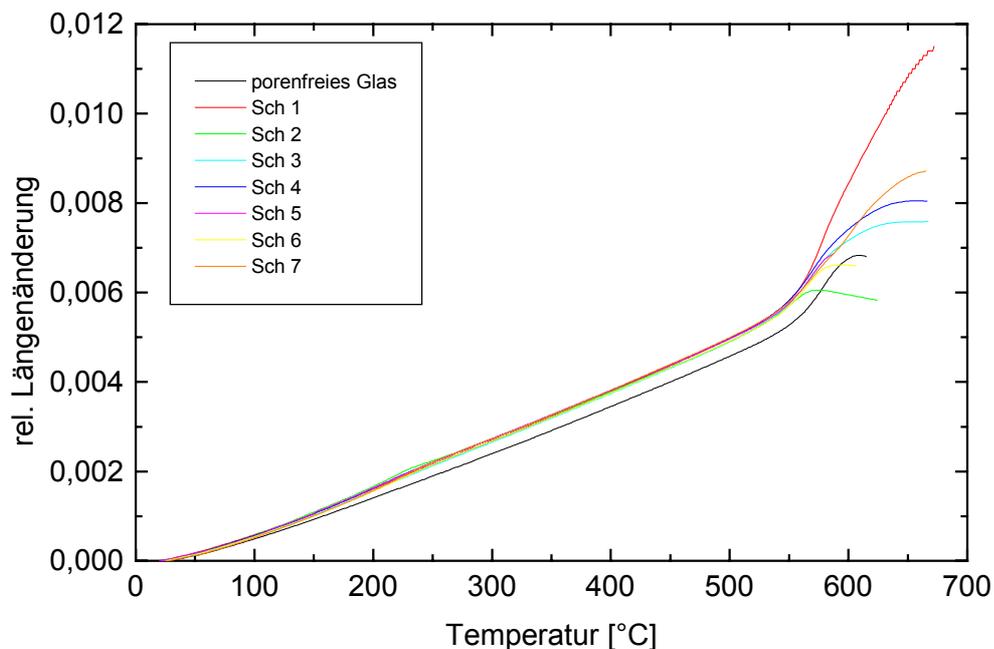


Abb.4.16 Längenänderung als Funktion der Temperatur für die Gläser Sch 1 – Sch 7 und des porenfreien Glases A 0.

In Tabelle 4.10 sind die aus den dilatometrischen Messungen resultierenden Transformationstemperaturen T_g und Ausdehnungskoeffizienten angegeben.

Proben- #	Transformation- temperatur [$^{\circ}\text{C}$] T_g	Ausdehnungs- koeffizienten $\alpha_{150-300^{\circ}\text{C}}$	Ausdehnungs- koeffizienten $\alpha_{300-400^{\circ}\text{C}}$	Ausdehnungs- koeffizienten $\alpha_{540-580^{\circ}\text{C}}$
Sch1	531 ± 2	$10,87 \pm 0,01$	$10,9 \pm 0,01$	$42,5 \pm 0,01$
Sch 2	523 ± 2	$10,9 \pm 0,01$	$10,5 \pm 0,01$	$13,5 \pm 0,01$
Sch 3	530 ± 2	$10,93 \pm 0,01$	$10,8 \pm 0,01$	$30,75 \pm 0,01$
Sch 4	533 ± 2	$11,2 \pm 0,01$	$10,8 \pm 0,01$	$32 \pm 0,01$
Sch 5	532 ± 2	$11,13 \pm 0,01$	$10,8 \pm 0,01$	$30 \pm 0,01$
Sch 6	532 ± 2	$11,13 \pm 0,01$	$10,8 \pm 0,01$	$26,75 \pm 0,01$
Sch 7	532 ± 2	$11,47 \pm 0,01$	$10,9 \pm 0,01$	$27 \pm 0,01$

Tab. 4.10: Transformationstemperatur und Ausdehnungskoeffizienten der Schaumgläser Sch 1 – Sch 7

Eine Abhängigkeit der Transformationstemperatur T_g von der Porosität liegt nicht vor. In Abbildung 4.17 ist die Transformationstemperatur T_g als Funktion der Porosität für die Gläser Sch 1 – Sch 7 und des porenfreien Glases A 0 dargestellt. Es ist jedoch ein Unterschied der Transformationstemperatur T_g der Gläser Sch 1 – Sch 7 und des Glases A 0 zu beobachten. Dies kann mit dem Kristallanteil der Gläser Sch 1 – Sch 7 erklärt werden. Ebenso kann für die Ausdehnungskoeffizienten kein von der Porosität abhängiges Verhalten bestimmt werden (Abb.4.18). Für die Gläser Sch 1 – Sch 7 wird ein deutlich höherer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{150-300^{\circ}\text{C}}$ für die Temperaturbereich von $150 - 300^{\circ}\text{C}$ als der des Glases A 0 beobachtet (Abb.4.19). Dieses Verhalten kann mit den Kristallen, die in den Gläsern Sch 1 – Sch 7 enthalten sind, erklärt werden. Mit steigender Kristallinität wird eine lineare Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{150-300^{\circ}\text{C}}$ beobachtet (Abb.4.20)

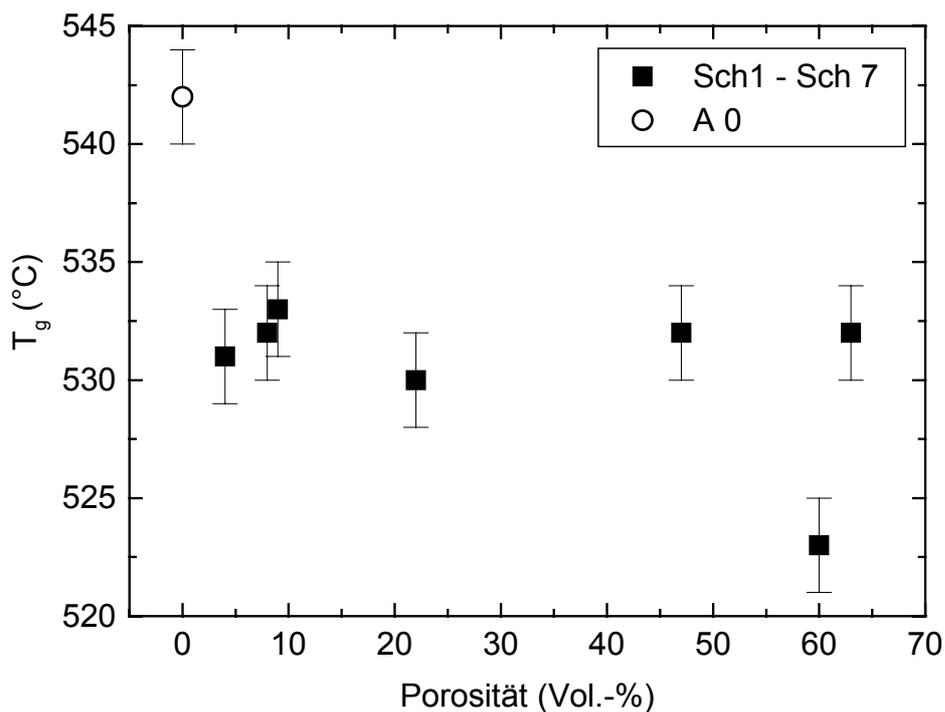


Abb. 4.17: Transformationstemperatur T_g als Funktion der Porosität der Gläser A 0 und Sch 1 – Sch 7

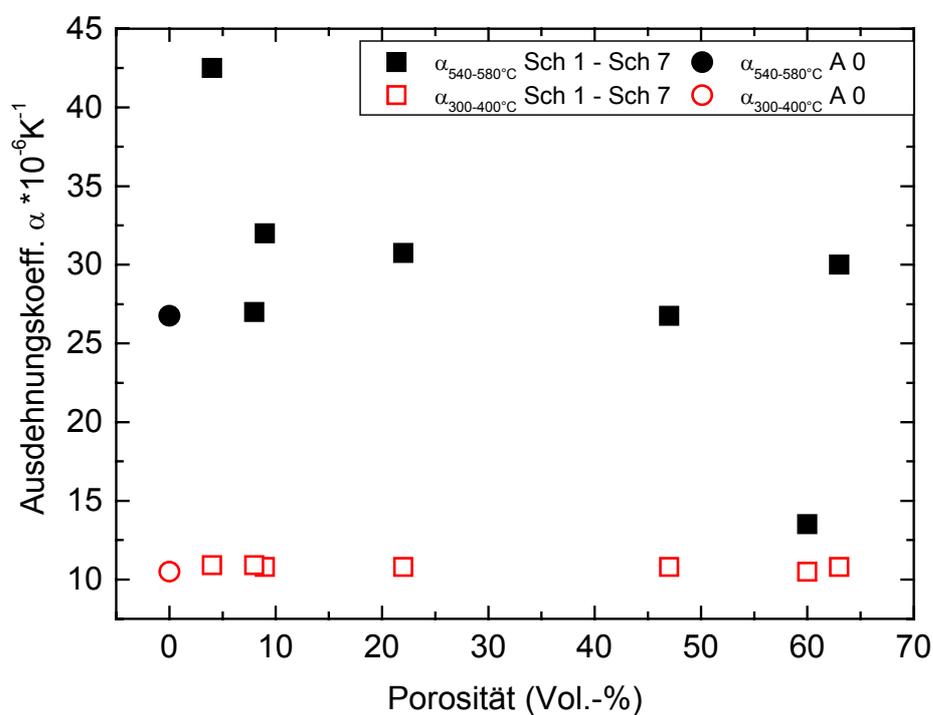


Abb. 4.18: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{300-400^\circ\text{C}}$ und $\alpha_{540-580^\circ\text{C}}$ als Funktion der Porosität der Gläser A 0, Sch 1 – Sch 7

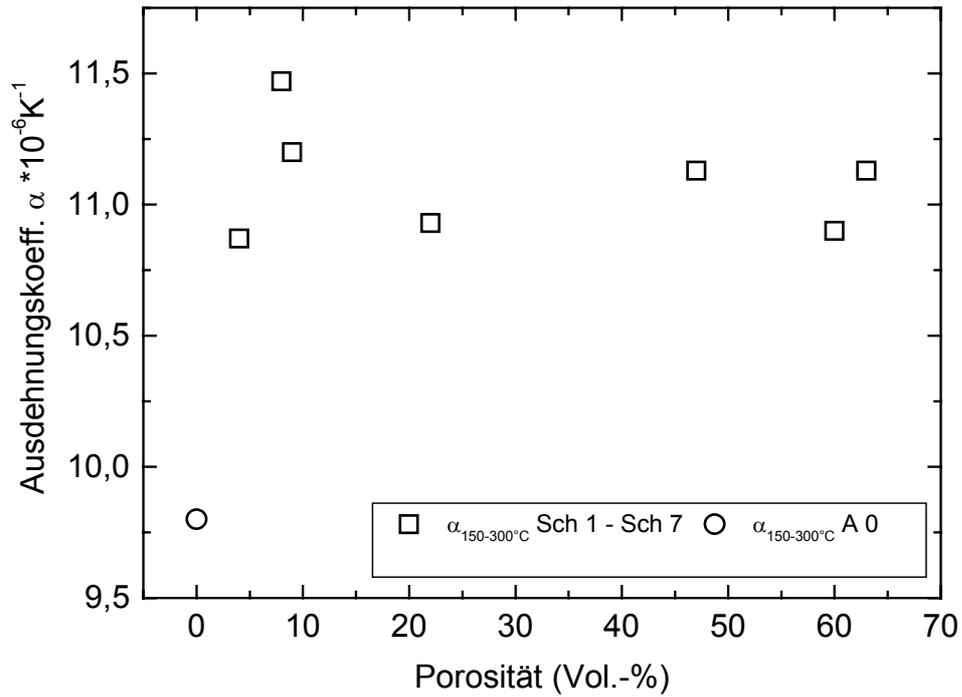


Abb. 4.19: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{150-300^\circ\text{C}}$ als Funktion der Porosität der Gläser A 0, Sch 1 – Sch 7

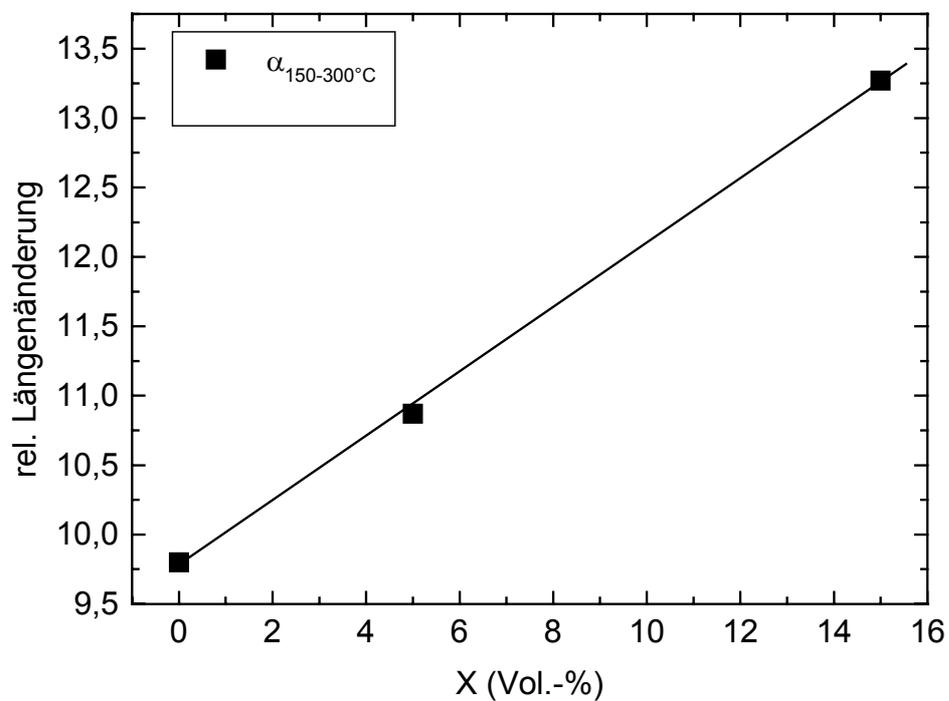


Abb. 4.20: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{150-300^\circ\text{C}}$ als Funktion der Kristallinität der Gläser A 0, Sch 1 und Sch 1a

5 Rheologische Ergebnisse

5.1 Poröse Gläser nach dem Sinter- und Aufschmelzverfahren

5.1.1 Spannungsaufbaumodul

Das Spannungsaufbauverhalten von den Glasschmelzen S 1 – S 4 und A 1, das durch $E(t)_{\max}$ nach Gl. 2.18 charakterisiert wird, ist für $T = 574^\circ\text{C}$ in Abb. 5.1 dargestellt. Nur für die porenfreie Schmelze A 0 und die poröse Glasschmelze A 1 wurde die von Yue und Brückner aufgestellte Beziehung (2.19) an die Daten angepasst. In Tabelle 5.1 sind die Parameter der Anpassung zusammengestellt. Für die Schmelzen der Sintergläser S 1 – S 4 konnte aufgrund der relativ großen Streuung weniger Daten keine Anpassungen vorgenommen werden. Die Streuung der Messwerte ist auf Unterschiede in der Probenpräparation und Porenstruktur der Zylinder sowie in Schwankungen der Versuchsparameter zurückzuführen. Der Spannungsaufbau in der Probe scheint somit empfindlich auf lokale Unterschiede der Porenstruktur zu reagieren.

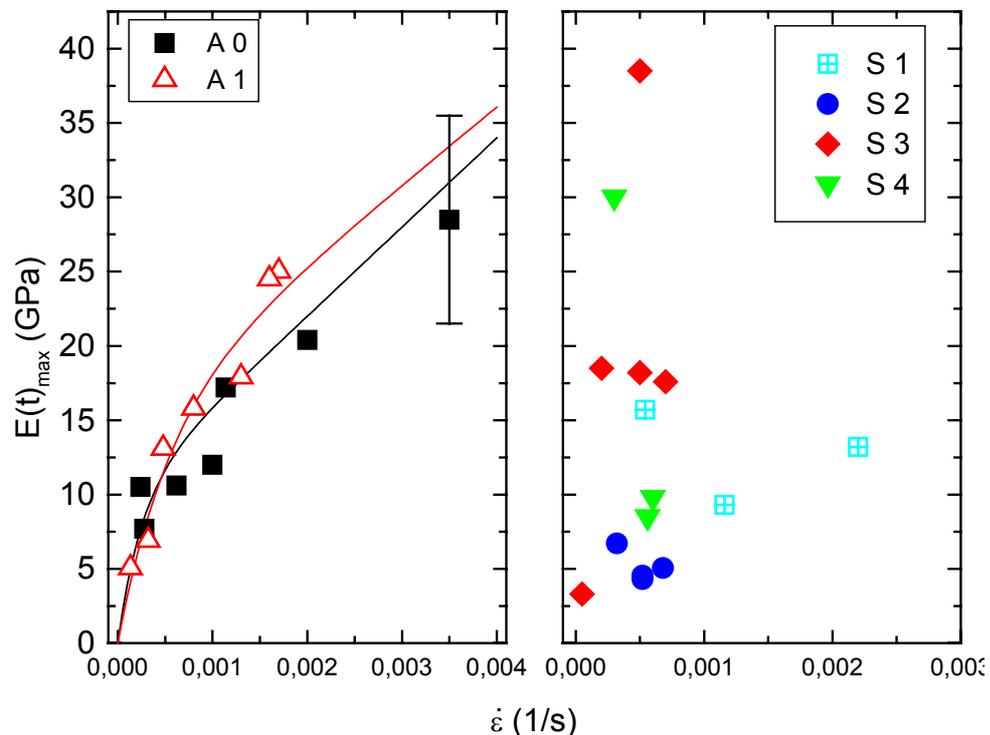


Abb. 5.1: Spannungsaufbaumodul $E(t)_{\max}$ als Funktion der Deformationsrate $\dot{\epsilon}$ bei $T = 574^\circ\text{C}$

Proben-#	$\log \delta_{\infty}$ (Pa s)	$\log \delta_0$ (Pa s)	E_0 (GPa)	$\dot{\epsilon}_s$ (1/s)
A 0	12,78	13,66	10	0,00025
A 1	12,72	13,45	15,08	0,00053

Tab. 5.1: Steifigkeitskonstanten der Gleichung (2.19) für die porenfreie Schmelze A0 und für der porösen Schmelze A 1.

In Abbildung 5.2 ist der apparente Steifigkeitswiderstand (Gl.2.24) des porenfreien und des porösen Glases A 1 für $T = 574^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Mit zunehmenden Deformationsraten ist eine strukturell bedingte Abnahme des Steifigkeitswiderstandes ausgehend, von einem konstanten Wert $\delta_0 \approx 10^{13,5}$ Pas zu beobachten. Jedoch ist ein Einfluss der Porosität aufgrund der Streuung der Werte nicht zu erkennen.

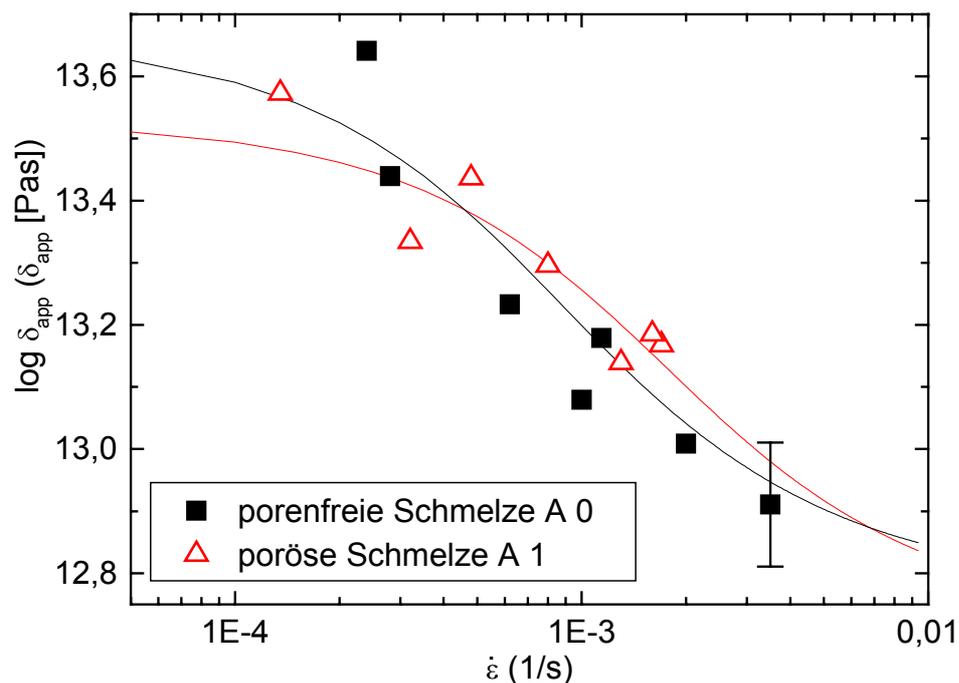


Abb.5.2: Apparenter Steifigkeitswiderstand δ_{app} als Funktion der Deformationsrate $\dot{\epsilon}$ für die Schmelzen der Gläser A 0 und A 1 bei $T = 574^{\circ}\text{C}$

5.1.2 Viskosität

Für die Glasschmelzen S 1 – S 4 und A 1 wurde die Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur bei relativ geringen Deformationsraten, d.h. relativ geringen Kräften (1-2 kN) bestimmt. Dieser Kraftbereich 1 – 2 kN wurden gewählt, da für diese Bedingung

für die porenfreie Glasschmelze A 0 Newton'sche Viskosität gemessen wird. Die Abhängigkeit des Fließverhaltens von der Deformationsrate wurde bei $T = 574^\circ\text{C}$ gemessen. Diese Temperatur entspricht $\eta_0 = 10^{11}$ Pa s der porenfreien Schmelze A 0.

In ersten Untersuchungen sollte geklärt werden welchen Einfluss die Porosität auf das Newton'sche Fließverhalten hat.

In Abbildung 5.3 ist die Viskosität als Funktion der Temperatur für die Schmelzen der Gläser S 1 – S 4 und des porenfreien Glases A 0 dargestellt. Die Viskosität wird mit zunehmenden Porenvolumen reduziert. Dies erfolgt im gesamten Temperaturbereich um einen konstanten Faktor, dessen Höhe jedoch von der Porosität abhängt. Die Viskositäts – Temperaturkurven der Gläser sind mit der VFT – Gleichung

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (5.1)$$

berechnet worden.

Für den Temperaturbereich von $570 - 640^\circ\text{C}$ gelten die in Tabelle 5.2 wiedergegebenen VFT – Parameter.

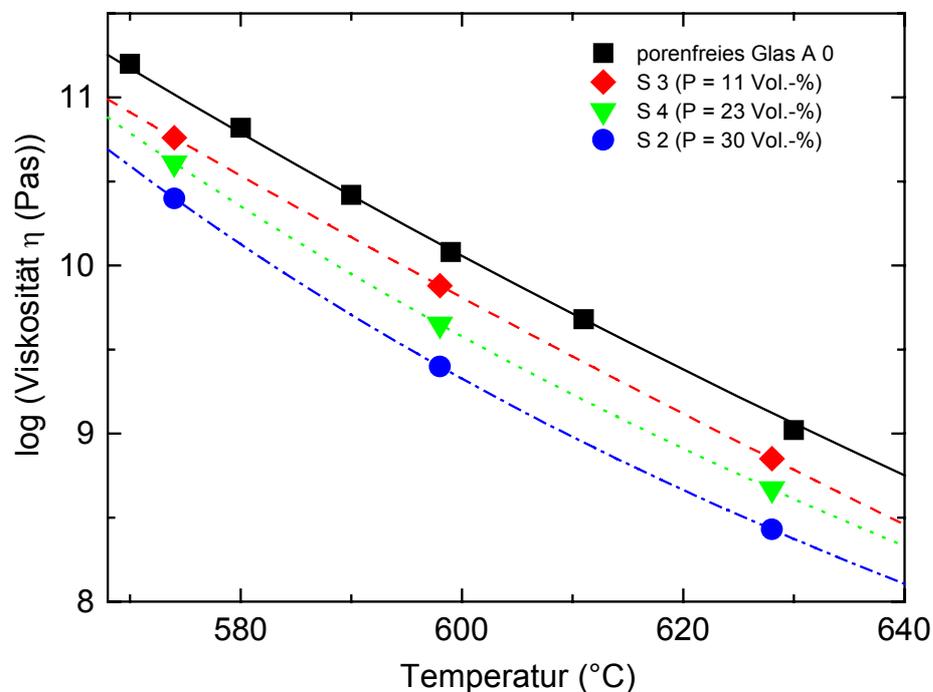


Abb.5.3: Viskosität als Funktion der Temperatur für die Schmelzen der Sintergläser S 2 – S 4 und des porenfreien Glases A 0 (Fehler entspricht der Symbolgröße)

Proben-#	A	B	T_0 (°C)
A 0	-8,71	10030,8	65,5
S 2	1,61	1645,2	386,9
S 3	- 19,25	23848,5	-220,6
S 4	0,03	2545,4	333,5

Tab. 5.2: VFT – Parameter (η in Pa s, T_0 in °C) des porenfreien Glases A 0 und der Sintergläser S 2 – S 4

Der Einfluss der Verformungsgeschwindigkeit auf das Fließverhalten der Sinterglasschmelzen ist in weiterführenden Untersuchungen gemessen worden. Hierfür wurde die Viskosität für $T = 574^\circ\text{C}$ bei verschiedenen Deformationsraten bestimmt. In Abbildung 5.4 ist die Viskosität in Abhängigkeit der Deformationsrate für die Sinterglasschmelzen, S 2 – S 4 und die Schmelzen der Gläser A 0 – A 1 zusammengestellt.

Die Messungen zeigen, dass die Viskosität im Bereich des Newton'sches und des nicht-Newton'schen Fließens mit steigender Porosität vermindert wird. Die Fließkurven werden mit steigender Porosität zu geringeren Viskositäten verschoben, ohne dass sich der Beginn des nicht-linearen Fließens verändert.

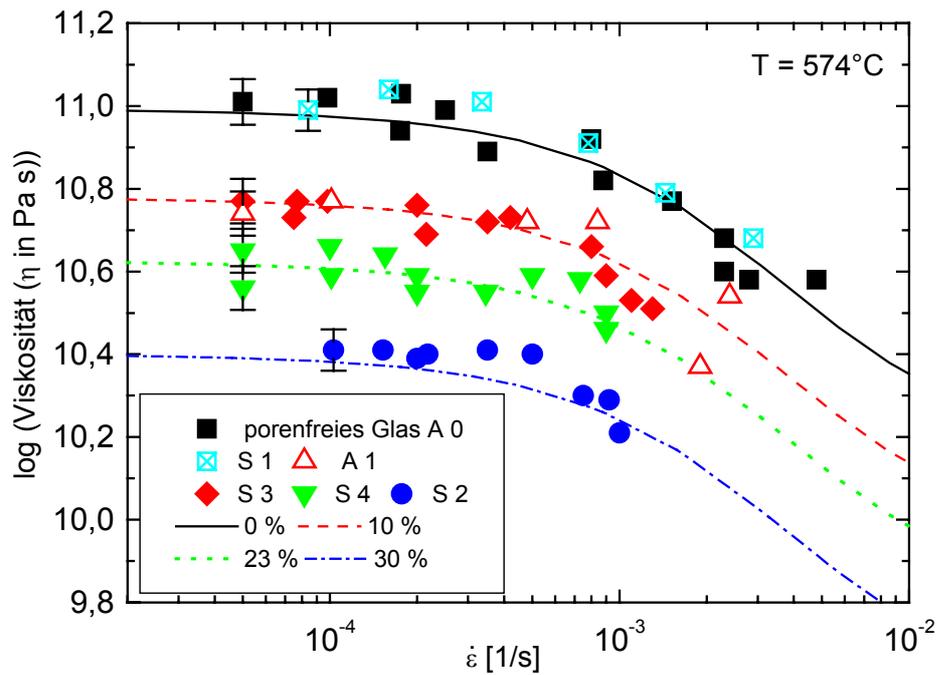


Abb.5.4: Viskosität als Funktion der Deformationsrate der Schmelzen A 0 – A 1 und S 1 – S 4

Der Kurvenverlauf der Schmelzen in Abb.5.4 wurde mit der Gleichung (2.16) berechnet. Die Parameter der einzelnen Fließgleichungen sind in Tabelle 5.3 angegeben. Es ist zu erkennen, dass sich die Bingham'sche Grenzviskosität η_∞ und der fiktive Bingham'sche Anlasswert σ_0 ändern. Die Fließrelaxationsrate jedoch unverändert bleibt.

Proben-#	$\log \eta_\infty$	$\log \sigma_0$	$\log \dot{\epsilon}_g$
porenfreies Glas A 0	10,13	8,44	-2,97
S 2	9,74	8,05	-2,97
S 3	9,94	8,25	-2,97
S 4	9,53	7,84	-2,97

Tab.5.3: Fließkonstanten der Gleichung (2.16) für die Glasschmelzen des porenfreien Glas A 0 und der porösen Sintergläser S 2 – S 4 (η in Pa s, $\dot{\epsilon}$ in s^{-1} , σ_0 in MPa).

5.2.3. Heißrissfestigkeit

Mit Hilfe von Gleichung (3.9) wird die maximale Zugspannung σ_t berechnet, bei der der erste makroskopische Heißriss auftritt. Diese kritische Zugspannung wird als Heißrisszugspannung oder Heißrissfestigkeit σ_{ts} bezeichnet. In Abbildung 5.5 ist die Heißrisszugspannung als Funktion der Deformationsrate für die porenfreie Glasschmelze A 0 und die Schmelzen der Sintergläser S 2 – S 4 dargestellt. Für A 0 ist die Heißrissfestigkeit bei ca. 180 MPa überschritten. Für die porösen Schmelzen S 2 – S 4 wird eine geringere Heißrisszugspannung ($\sigma_{ts} < 180$ MPa) in Abhängigkeit der Porosität erreicht. Auch die kritische Deformationsrate $\dot{\epsilon}_c$ bei der der erste makroskopische Heißriss beobachtet wird, sinkt mit steigender Porosität.

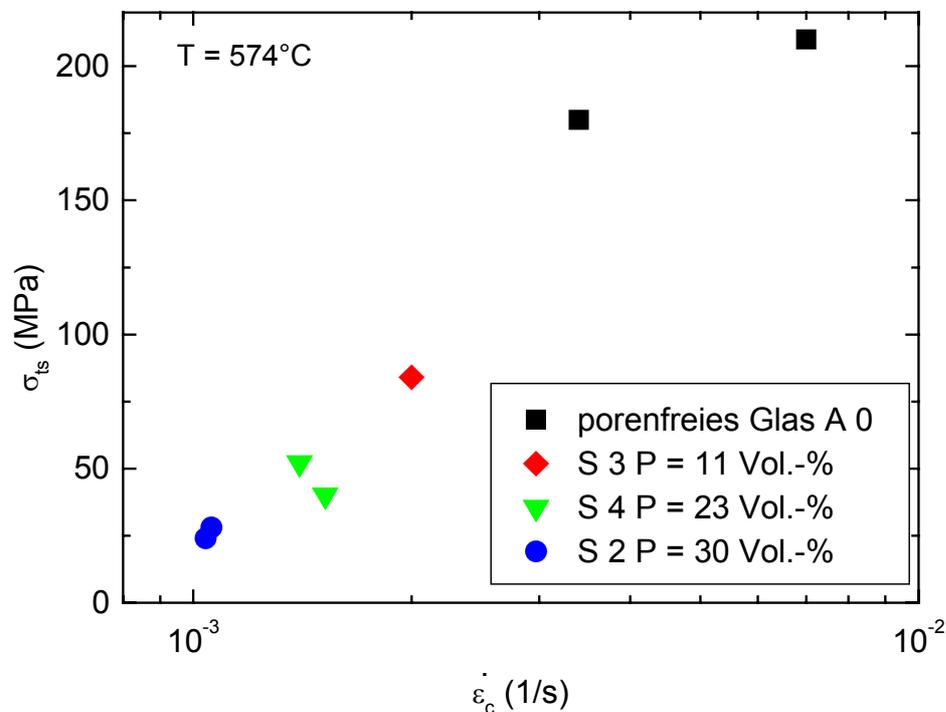


Abb.5.5: Heißrissfestigkeit σ_{ts} als Funktion der kritischen Deformationsrate $\dot{\epsilon}_c$ bei $T = 574^\circ\text{C}$

5.2 Poröse Glasschmelzen nach dem Verfahren Schäumen

5.2.1 Spannungsaufbaumodul

Das Spannungsaufbauverhalten der Schaumglasschmelzen Sch 1 – Sch 7 das durch den Spannungsaufbaumodul $E(t)_{\max}$ beschrieben wird, ist in Abbildung 5.6 als Funktion der Deformationsrate dargestellt. Trotz der relativ großen Streuung der Werte sind bei relativ geringen und hohen Deformationsraten Bereiche einer linearen Abhängigkeit zwischen Deformationsrate und Spannungsaufbaumodul zu beobachten (Sch 4 + Sch 7) und lassen einen funktionellen Zusammenhang nach Gl. (2.19) erkennen.

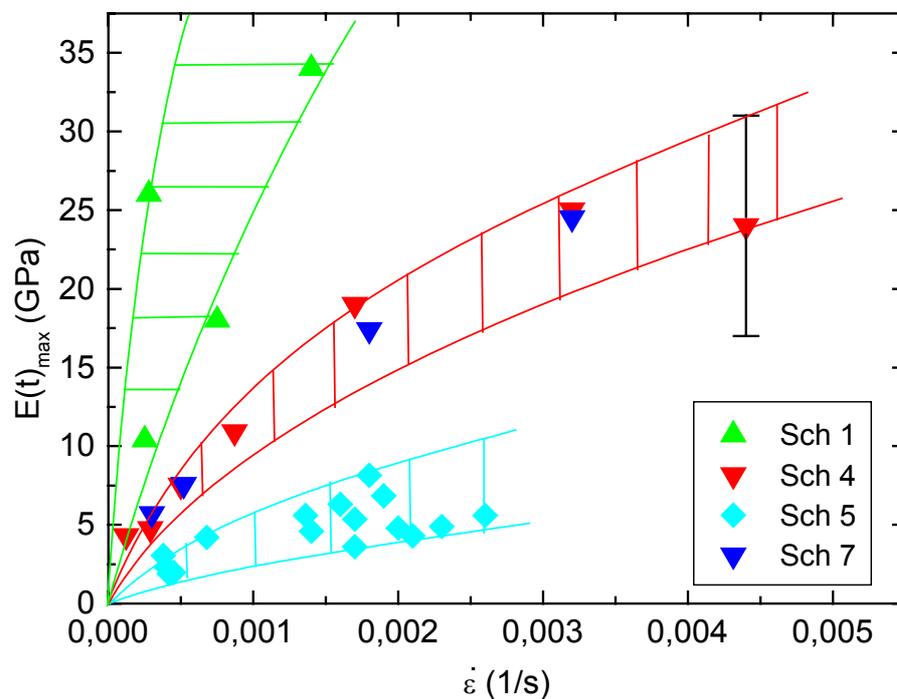


Abb.5.6: Spannungsaufbaumodul $E(t)_{\max}$ als Funktion der Deformationsrate $\dot{\epsilon}$ der Schmelzen Sch 1 – Sch 7

In Abbildung 5.7 ist der apparente Steifigkeitswiderstand δ_{app} der Glasschmelzen Sch 4 und Sch 7 ($P \approx 10$ Vol.-%, $X \approx 5$ Vol. %) und der Glasschmelze Sch 5 ($P \approx 47$ Vol.-%, $X \approx 5$ Vol. %) als Funktion der Deformationsrate $\dot{\epsilon}$ dargestellt. Auffallend ist die große Streuung der Messwerte für Sch 5.

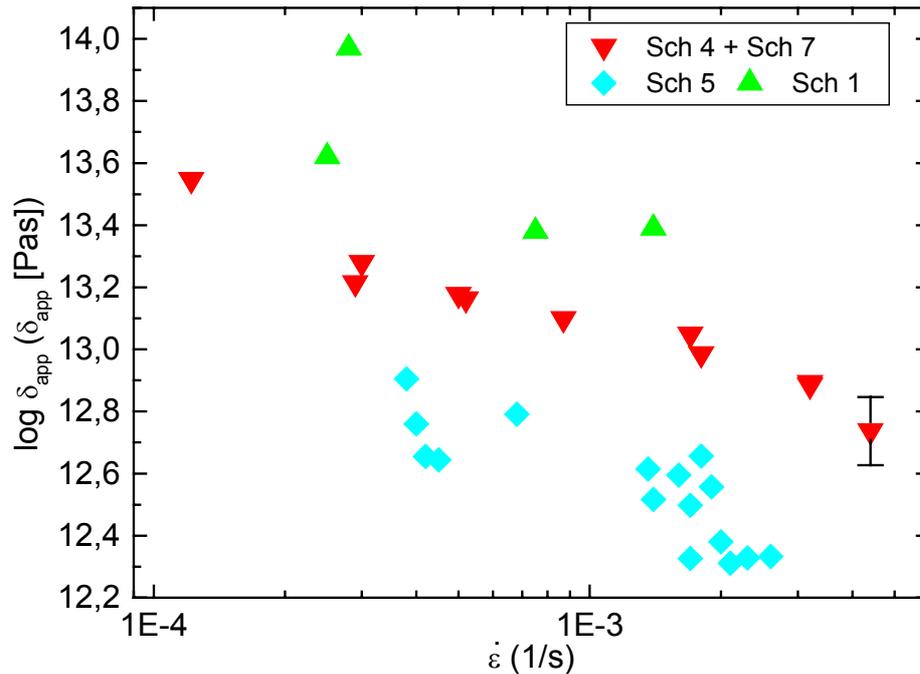


Abb.5.7: Scheinbarer Steifigkeitswiderstand δ_{app} als Funktion der Deformationsrate $\dot{\epsilon}$ der Schmelzen Sch 1 – Sch 7

5.2.2 Viskosität

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wurde exemplarisch für zwei Glasschmelzen nach dem Verfahren Schäumen: Sch 3 (P = 22 Vol.-%) und Sch 2 (P = 60 Vol.-%) untersucht. Es wurden hierfür Versuchsbedingungen gewählt (1-2 kN), die im porenfreien Referenzglas ein Newton'sches Fließens erzeugen. Abb.5.8 zeigt eine Abnahme der Viskosität für die Glasschmelze Sch 2 im Vergleich zum poren- und kristallfreien Schmelze A 0. Die Viskosität der Glasschmelze Sch 3 entspricht dagegen der Viskosität der Schmelze A 0. In Tabelle 5.4 sind die VFT-Parameter wiedergegeben.

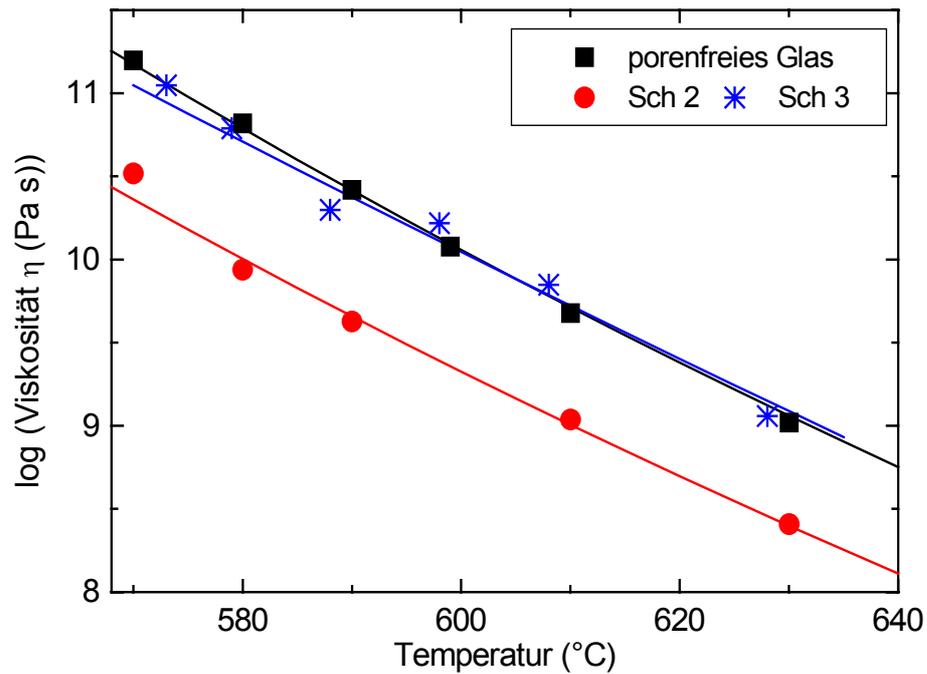


Abb.5.8: Viskosität als Funktion der Temperatur der Glasschmelzen: Sch 2 und Sch 3 und der porenfreien Glasschmelze A 0

Proben-#	A	B	T_0
A 0	-8,71	10030,8	65,5
Sch 3	-26,09	41085,3	-538,4
Sch 2	-8,33	9556,9	58,6

Tab. 5.4: VFT – Parameter (η in Pa s, T_0 in °C) der Schmelzen: Sch 2, Sch 3 und A 0

Im Gegensatz zu den einstufigen Fließkurven der Schmelzen der Sintergläser S 1 – S 4 und des Aufschmelzglas A 1 zeigen die Schaumglasschmelzen Sch 1 – Sch 7 einen zweistufigen Verlauf (Abb.5.9). Dieses Verhalten kann mit Gleichung (2.29) beschrieben werden. Die Parameter zur Berechnung der zweistufigen Fließkurven sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die erste Stufe der Fließkurve, die von den Kristallen bestimmt wird, mit steigender Porosität steiler wird.

Proben- #	$\log \eta_{\infty 1}$	$\log \sigma_{01}$	$\log \dot{\epsilon}_{g1}$	$\log \eta_{\infty 2}$	$\log \sigma_{02}$	$\log \dot{\epsilon}_{g2}$
Sch 1	5,01	6,93	-4,58	6,12	8,73	-2,67
Sch 2	4,06	6,4	-4,76	5,63	7,91	-2,58
Sch 4	4,81	6,74	-4,58	5,93	8,54	-2,67
Sch 5	4,23	6,57	-4,76	5,8	8,08	-2,58

Tab. 5.6: Fließkonstanten (2.29) für die Glasschmelzen: Sch 1, Sch 2, Sch 4, Sch 5.

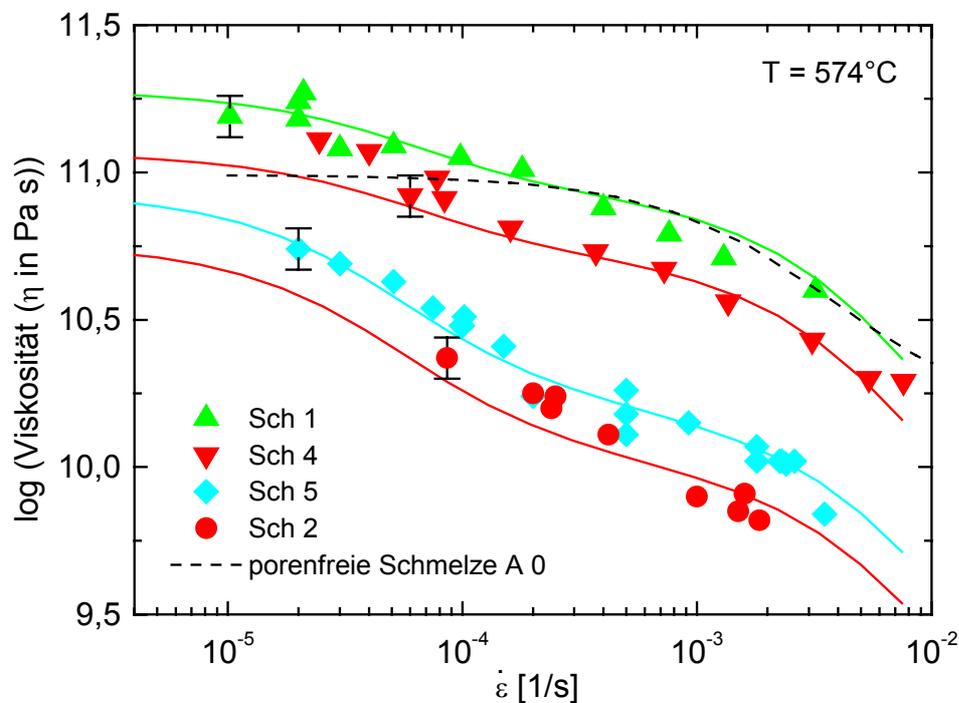


Abb.5.9: Viskosität als Funktion der Deformationsrate der porösen Glasschmelzen: Sch 1, Sch 2, Sch 4 und Sch 5 sowie der porenfreien Glasschmelze A 0

5.2.3. Heißrissfestigkeit

In Abbildung 5.10 ist die nach Gleichung (3.9) berechnete kritische Zugspannung, die dem Auftreten des ersten makroskopischen Heißrisses d.h. der Heißrissfestigkeit σ_{ts} der Glasschmelzen entspricht, als Funktion der kritischen Deformationsrate $\dot{\epsilon}_c$ aufgetragen. Die porenfreie Glasschmelze überschreitet die Heißrissfestigkeit bei ca. 180 MPa. Die Heißrisszugspannung der Schmelzen Sch 2 - Sch 7 wird dagegen

schon bei geringeren Werten erreicht, dabei reduziert sich dieser Parameter mit zunehmender Porosität.

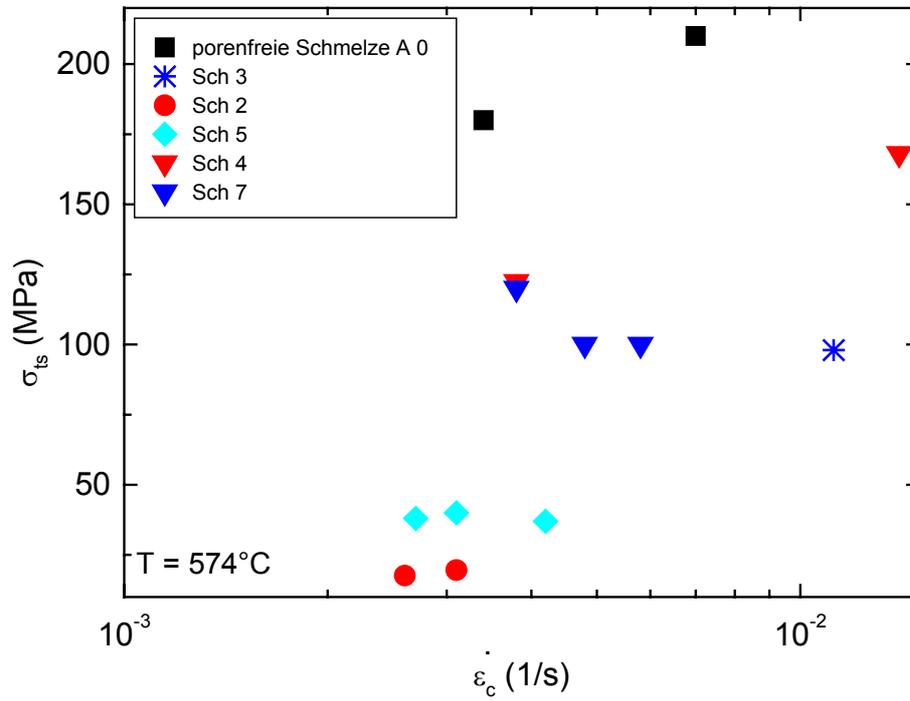


Abb.5.10: Heißrissfestigkeit σ_{ts} als Funktion der kritischen Deformationsrate $\dot{\epsilon}_c$ der Schmelzen Sch 2 – Sch 7 und A 0

6 Diskussion

6.1 Spannungsaufbaumodul

Eine Abhängigkeit des Spannungsaufbaumoduls mit der Porosität kann für die Sinterglasschmelzen S 1 – S 4 aufgrund der großen Streuung der Messwerte nicht beobachtet werden.

Bei den Schaumgläsern ist dagegen eine deutliche Abhängigkeit des Spannungsaufbaumoduls mit der Porosität zu erkennen (Abb.6.1). Der Spannungsaufbaumodul des porenfreien Glases A 0 ist deutlich geringer als der des Schaumglases mit 4 Vol.-% Porosität, dies könnte mit dem zusätzlichen Kristallanteil von ca. 5 Vol.-% erklärt werden.

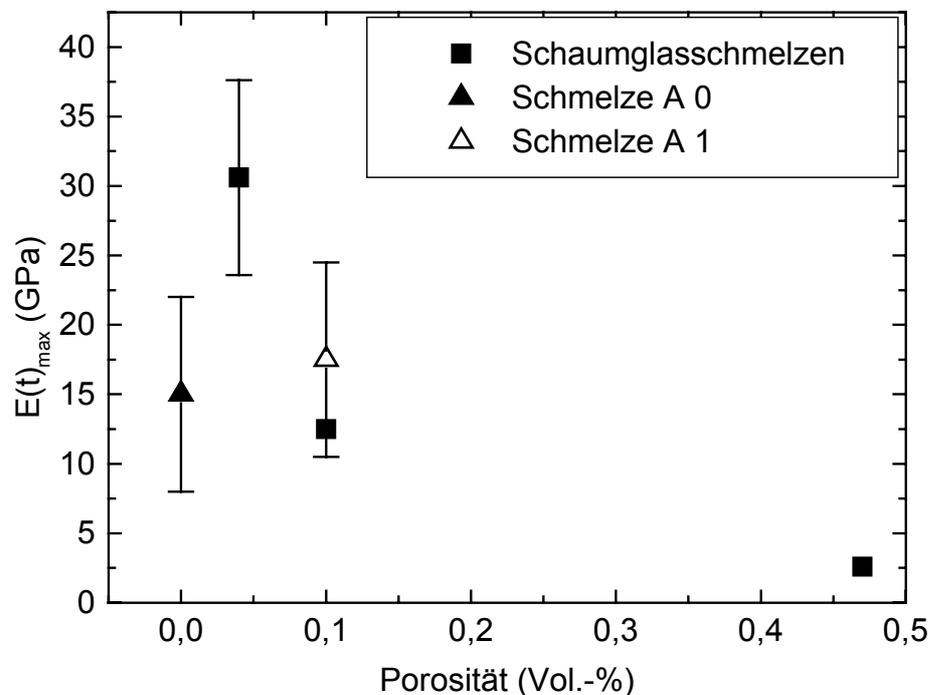


Abb.6.1: Spannungsaufbaumodul der Schaumglasschmelzen als Funktion der Porosität für die Deformationsrate $\dot{\epsilon}$ ($\dot{\epsilon} = 0,001$ 1/s), $T = 574^{\circ}\text{C}$

Der scheinbare Steifigkeitswiderstand der porenfreien Glasschmelze A 0 und der porösen Schmelze A 1 zeigt einen einstufigen Verlauf in Abhängigkeit der Deformationsrate, wie er von Yue und Brückner [Yue1995a] für homogene Glasschmelzen beschrieben wird. Dieser Verlauf kann mit Gleichung (2.24) dargestellt werden. Eine Abhängigkeit des Steifigkeitswiderstandes von der Porosität kann aufgrund der Streuung der Messwerte nicht beobachtet werden (Abb.5.2). Der

Verlauf des Steifigkeitswiderstands der Schaumglasschmelzen kann mit Gleichung (2.24) nicht angepasst werden. Diese Schmelzen scheinen einen zweistufigen Verlauf zu zeigen (Abb.5.6). Dies entspricht dem Verhalten von teilkristallinen Schmelzen wie es von Deubener [Deu1994] beschrieben wird. Die Porosität der Schaumglasschmelzen führt zu einer Reduzierung des Steifigkeitswiderstands.

6.2 Viskosität

Die Ergebnisse in Abb. 5.3 machen deutlich, dass die Newton'sche Viskosität der untersuchten Schmelzen mit steigender Porosität abnimmt. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit Literaturdaten ist in Abb. 6.2 auf der Basis relativer Viskosität η_{rel} (Viskosität der porösen Schmelze / Viskosität der porenfreien Schmelze) dargestellt. Die in dieser Arbeit bestimmten relativen Viskositäten bestätigen den aus vorhergegangenen Untersuchungen aufgezeigten Trend [Rah1987,Duc1989,Sur1990], der eine exponentielle Abnahme der relativen Viskosität mit steigender Porosität aufzeigt.

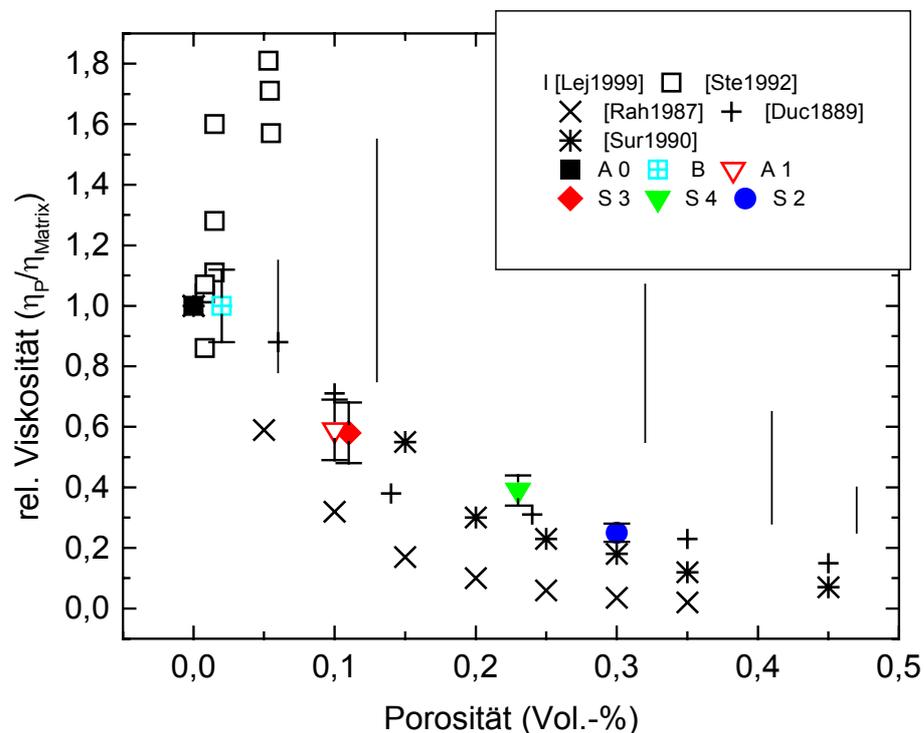


Abb.6.2: Relative Viskosität als Funktion der Porosität der Gläser: S 1 – S 4 und Literaturdaten

In der Literatur finden sich mehrere Ansätze zur Beschreibung der Art der Viskositätserniedrigung (Kapitel 2). Einige dieser Beziehungen werden im folgenden auf die Viskositätsdaten der Gläser A 0, A 1 und S 2 – S 4 angewendet. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abbildung 6.4 dargestellt.

Mit Hilfe der Ducamp und Raj Gleichung (2.36) können die Viskositäten mit einem Parameter $\alpha = 3,2$ angepasst werden.

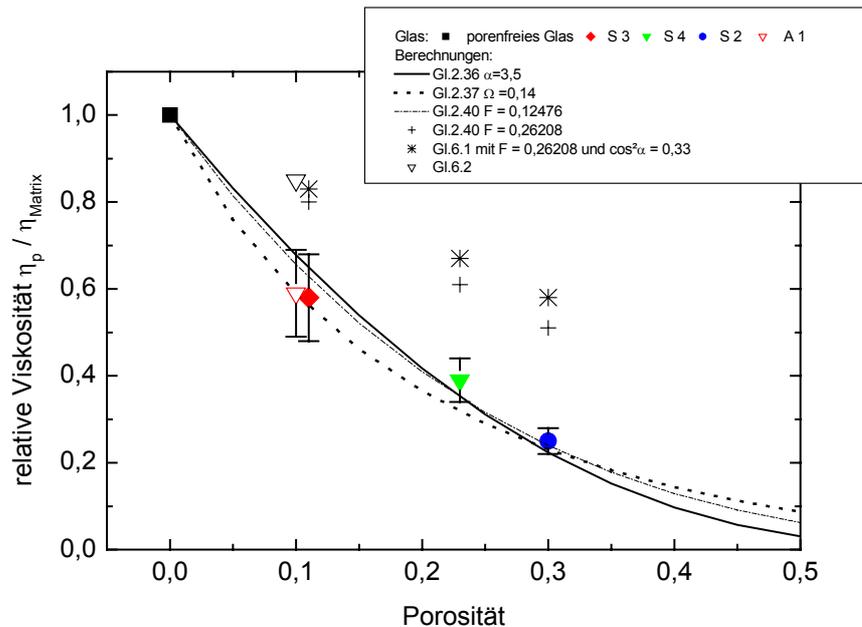


Abb.6.3: Relative Viskosität der Glasschmelzen S 2 – S 4, A 1 in Abhängigkeit von der Porosität und der Verlauf nach Gl.2.36, Gl.2.37, Gl.2.40, Gl.6.1, Gl.6.2

Der Formfaktor Ω in der Beziehung von Sura und Panda [Sur1990] kann zwischen 0 und 1 variieren. $\Omega = 0$, wenn die Poren die Glasschmelze total umgeben und $\Omega = 1$, wenn die Poren isolierte Sphären sind. Zwischen diesen zwei Grenzfällen variiert der Ω - Wert als Funktion der Porengeometrie. Für schalenähnliche Porenetzwerke liegt Ω zwischen 0 - 0,4, für grobkörnige und kompakte Poren liegt Ω bei 0,3 – 0,7 und für schalenähnliche „Glasnetzwerke“ und „Porenpockets“ von kompakter Form ist $\Omega = 0,6 – 1$ [Sur1990]. Eine exakte Korrelation zwischen Porenform und Formfaktor wird in [Sur1990] nicht gegeben. Wie die Gefügeaufnahmen der Sintergläser zeigen (Kapitel 4.3.1) unterscheiden sich die Porengefüge des Glases S 3 und S 2 stark voneinander, doch lassen sich ihre Viskositäten mit demselben Formfaktor $\Omega = 0,14$ berechnen.

Die Messdaten konnten ebenfalls mit der von Boccaccini [Boc1995] aufgestellten unteren Grenzgleichung (2.40) mit einem Formfaktor $F = 0,12476$, dies entspricht

einem Achsenverhältnis von 0,2 eines Ellipsoids, angepasst werden. Gleichung (2.40) gilt für den Fall, dass die Ellipsoiden senkrecht zum Scherfeld stehen. Die Gefügeuntersuchungen in Kapitel 4.3.1 ergeben jedoch für die Gläser S 1 – S 4 ein mittleres Achsenverhältnis von 0,6, dies würde einem Formfaktor von 0,26208 [Ond1987] entsprechen. Für dieses Achsenverhältnis wurde für die Porositäten ebenfalls die untere Grenzgleichung angewendet. Die berechneten Viskositäten liegen deutlich über den gemessenen Werten. Die Poren sind gleichmäßig und regellos in der Glasmatrix verteilt, so dass eine Orientierung der Poren im Scherfeld nicht vorliegt. Dies könnte eine Ursache für die Diskrepanz der gemessenen und berechneten Viskositätswerte sein. Eine weitere Beziehung, die auch eine regellose Orientierung der Poren zum Scherfeld berücksichtigt, wurde ebenfalls von Boccaccini vorgeschlagen [Boc1995a]:

$$\eta_{\text{rel}} = (1-P)^n \quad (6.1)$$

$$\text{mit } n = \frac{1 - \cos^2 \alpha}{1-F} + \frac{\cos^2 \alpha}{2F}$$

F = Formfaktor

$\cos^2 \alpha$ = Orientierungsfaktor

Der Orientierungsfaktor beschreibt den Winkel zwischen der Fließrichtung und der Rotationsachse der Sphäroiden. Er ist bei statistischer Orientierung der Poren $\cos^2 \alpha = 0,33$. Auch mit dieser Beziehung wurden die Viskositäten für das Achsenverhältnis von 0,6 und einer statistischen Orientierung der Poren im Scherfeld berechnet. Auch diese Werte liegen deutlich über den gemessenen Viskositäten der porösen Gläser S 2 – S 4. Neben dem Glas S 3 mit 11 Vol.-% Poren wurde das Glas A 1 mit 10 Vol.-% sphärischen Poren untersucht. Die Viskosität reduziert sich aufgrund der Porosität für dieses Glas um denselben Betrag, wie für das Glas S 3 (Abb.6.3). Einen Einfluss der Porenform auf die Newton'sche Viskosität kann daher in diesem Porositätsbereich nicht beobachtet werden. Auch für die Glasschmelze A 1 wurde die relative Viskosität berechnet. Für sphärische Poren werden die Grenzgleichungen (Kapitel 2) und Gleichung 6.1 identisch. Es gilt:

$$\eta_{\text{rel}} = (1-P)^{1,5} \quad (6.2)$$

Auch für den Fall sphärischer Poren liegen die gemessenen Viskositäten weit unter den berechneten Werten. Einen Einfluss der Form der Poren auf die Viskositätserniedrigung wurde für den Untersuchungsbereich (hochviskose Schmelzen) nicht beobachtet. Neben der Porosität müssen also andere Einflussgrößen von Bedeutung sein.

In der geowissenschaftlichen Fachliteratur herrscht eine kontroverse Diskussion, ob Poren, die hier als Blasen bezeichnet werden, in Schmelzen zu einer Erniedrigung oder zu einer Erhöhung der Viskosität führen [Spe2000, Lej2000, Man2001]. Spera und Stein [Spe2000] erklären den scheinbaren Widerspruch mit der Kapillaritätszahl der Blasen (Kapitel 2). Die Kapillaritätszahl Ca beschreibt das Verhältnis der äußeren Kräfte, die eine Verformung der sphärischen Pore verursachen und der inneren Kräfte, die bestrebt sind die sphärische Form der Pore stabil zu halten. Bei einer $Ca < 1$ sind die inneren Kräfte größer als die äußeren und die sphärische Pore wird nicht deformiert. Sie verhält sich somit wie ein fester Einschluss und führt zu einer Erhöhung der Viskosität. Ist $Ca \gg 1$ sind die Verformungskräfte größer, die Poren werden deformiert und führen zu einer Abnahme der Viskosität.

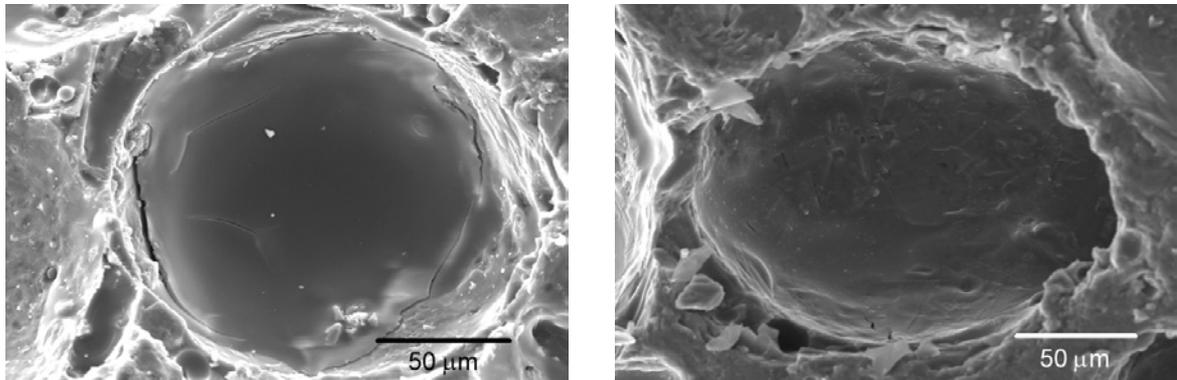


Abb.6.4: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Abbildung einer sphärischen Pore (Sch 2) vor der Verformung (links) und nach der Verpressung des Zylinders ($T = 574^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 0,07$, $\dot{\varepsilon} = 0,0018 \text{ s}^{-1}$, $\sigma_{ax} = 36 \text{ MPa}$). Stauchungsrichtung von oben nach unten (rechts).

In den vorliegenden Untersuchungen ist $10^3 < Ca < 10^5$ und eine Blasendeformation wird in Übereinstimmung mit dem theoretisch geforderten Verhalten beobachtet, wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Porengefüges zeigen (Abb.6.4).

Stein und Spera [Ste1992] haben für poröse GeO_2 – Schmelzen mit $0,5 < Ca < 111$ eine Erhöhung der Viskosität in Abhängigkeit der Porosität beobachtet. In einer

neuen Untersuchung haben sie [Ste2001] den Einfluss von sphärischen Poren mit einer $30 < Ca < 925$ auf die Viskosität von Rhyolitschmelzen ($P = 30 - 50 \text{ Vol.-%}$) untersucht und eine Reduzierung der Viskosität in Abhängigkeit der Porosität bestimmt. Der Vergleich ihrer Ergebnisse mit den dieser Untersuchung zeigt, dass die Viskosität mit steigender $Ca - \text{Zahl}$ stärker abnimmt (Abb.6.5). Um genauere Aussagen über den Einfluss der Kapillaritätszahl und der Porosität auf die Reduzierung der Viskosität treffen zu können, wären weitere Untersuchungen unter verschiedenen Ca -Regimen notwendig. In bisherigen Arbeiten wurde das Augenmerk jedoch hauptsächlich auf den Einfluss der Porosität der Schmelzen gerichtet.

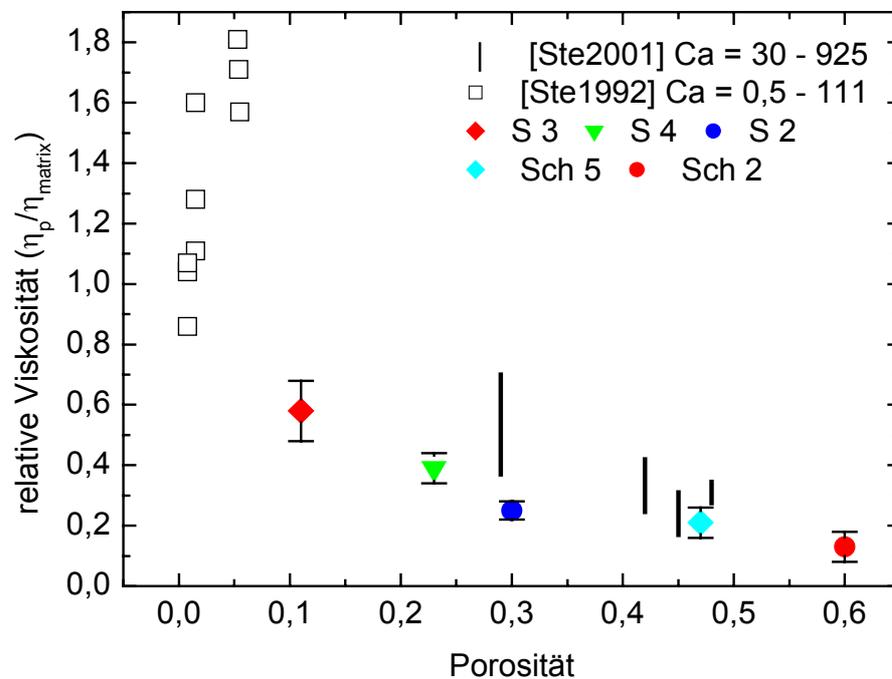


Abb.6.5: Relative Viskosität von Sinter-, Aufschmelz- und Schaumglasschmelzen mit einer $Ca - \text{Zahl}$ von $10^3 - 10^5$ und Rhyolitschmelzen mit einer $Ca - \text{Zahl}$ von $30 - 925$.

Abbildung 6.6 zeigt die relative Viskosität als Funktion der $Ca - \text{Zahl}$. Für die Werte für $Ca - \text{Zahlen} < 3$ werden die Ergebnisse von Rust und Manga [Rus2002] von Messungen an Maissirup verwendet. Diese Ergebnisse sind durch eine durchgezogene Linie symbolisiert. Rust und Manga haben an Hand ihrer Ergebnisse und den Ergebnissen von Stein und Spera [Ste2002] folgende Beziehung zur Berechnung der rel. Viskosität in Abhängigkeit der $Ca - \text{Zahl}$ aufgestellt:

$$\eta_{\text{rel}} = \eta_{\text{rel},\infty} + \frac{\eta_{\text{rel},0} - \eta_{\text{rel},\infty}}{1 + (K \text{Ca})^m} \quad (6.3)$$

mit K , m = dimensionslose Konstanten.

Zur Berechnung für $\eta_{\text{rel},0}$ wird die Kreiger – Dougherty Beziehung verwendet [Rus2002]:

$$\eta_{\text{rel},0} = \left(1 - \frac{P}{\Phi_m}\right)^{-f \Phi_m} \quad (6.4)$$

mit Φ_m = maximale Packungsdichte

f = innere Viskosität

Die relative Viskosität für $\text{Ca} \rightarrow \infty$ wird für $P < 0,27$ mit folgender Beziehung bestimmt [Rus2002].

$$\eta_{\text{rel},\infty} = 1 + c_1 P + c_2 P^2 \quad (6.5)$$

mit c_1 , c_2 = dimensionslose Konstanten.

Für $P > 0,27$ werden die Ergebnisse negativ und Rust und Manga verwenden zur Berechnung von $\eta_{\text{rel},\infty}$ Gleichung 6.4 verwendet. Für $\text{Ca} < 1$ werden Viskositätserhöhungen beobachtet. Im Bereich von $1 < \text{Ca} < 10$ erfolgt eine starke Reduzierung der rel. Viskositätswerte und für $\text{Ca} > 10$ strebt die Viskosität gegen einen Grenzwert. Für $P = 0,3$ haben Manga und Loewenberg [Man2001] für $\text{Ca} = 100$ eine rel. Viskosität von ca. 0,6 durch mathematische Simulation bestimmt. Dieser Wert wird jedoch von dem Ergebnis dieser Arbeit und Literaturdaten [Sur1990, Rah1987] deutlich unterschritten. Eine eindeutige Aussage über die Grenzwerte ist nicht möglich. Mögliche Gründe für die unterschiedlichen rel. Viskositätswerte könnten die unterschiedlichen Viskositäten der Schmelzen, die Porengrößen oder die Deformationsraten, da diese drei Größen den Wert der Ca – Zahl bestimmen.

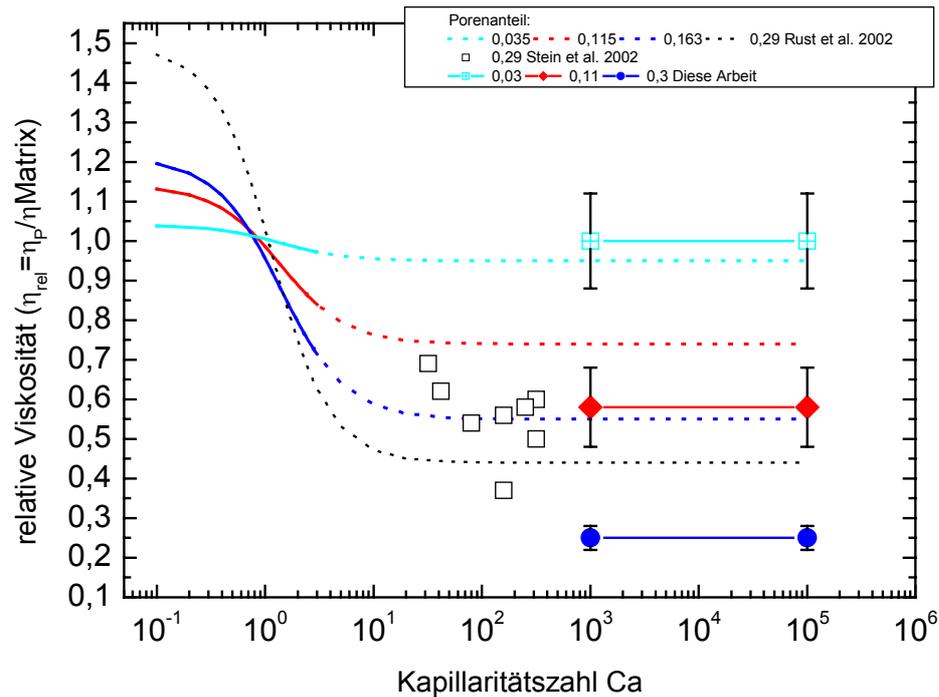


Abb.6.6: Relative Viskosität als Funktion der Ca - Zahl

In bisherigen Arbeiten wurde bei porösen Schmelzen Newton'sches Fließen vorausgesetzt. Der Einfluss der Porosität auf das nicht – Newton'sche Fließen der Matrix ist bisher noch nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Abhängigkeit der Porosität auf die Viskosität für variable Deformationsraten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass auch bei höheren Deformationsraten die Viskosität mit steigender Porosität sinkt (Abb.5.4). Die nicht – Newton'sche Viskosität reduziert sich um denselben Betrag wie die Newton'sche Viskosität. Für isotherme Versuchsbedingungen verschiebt sich die gesamte Fließkurve einer Glasschmelze zu geringeren Viskositäten sobald sie Poren enthält. Die Bingham'sche Grenzviskosität η_{∞} und der fiktive Bingham'sche Anlasswert σ_0 wird in Abhängigkeit der Porosität reduziert (Abb.6.7). Die Fließrelaxationsrate wird durch Poren nicht verändert. Abbildung 6.8 zeigt die relative Viskosität (hier apparente Viskosität/ Newton'sche Viskosität) der porenfreien Schmelze und der porösen Schmelzen S 2 – S 4. Es ist zu erkennen, dass sich die Fließkurven entsprechen, d.h. sie sind deckungsgleich. Für das rheometrische Regime mit $Ca = 10^3 - 10^5$ führt die Porosität somit zu keinem eigenen strukturviskosem Fließen.

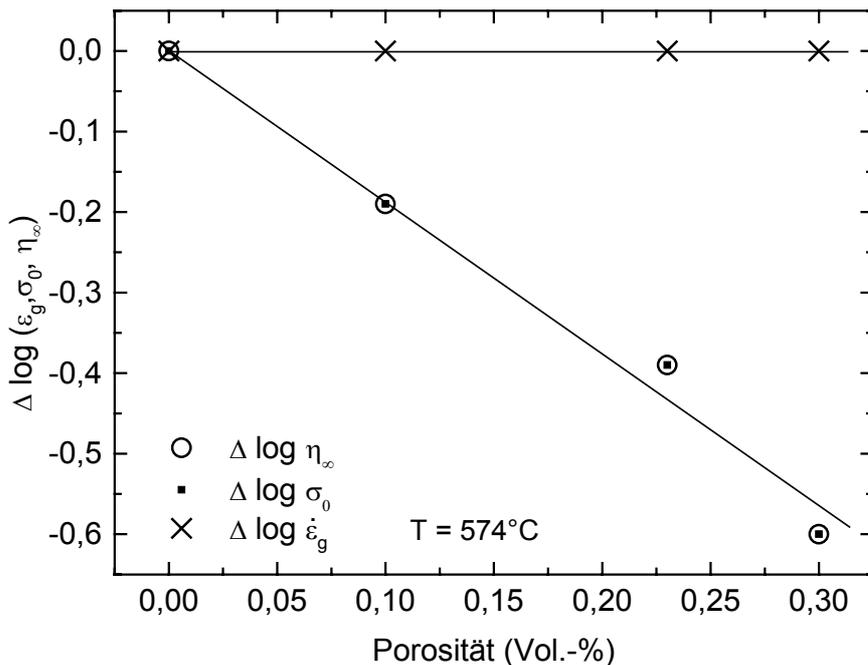


Abb.6.7: Relative Änderung des Logarithmus der Bingham'sche Grenzviskosität η_∞ , der Fließrelaxationsrate $\dot{\epsilon}_s$ und des fiktiven Bingham'sche Anlasswert σ_0 als Funktion der Porosität

Während Sinterglasschmelzen eine Abnahme der Viskosität mit zunehmender Porosität zeigen (Abb.5.3) ist dieses Bild für Schaumglasschmelzen nicht einheitlich.

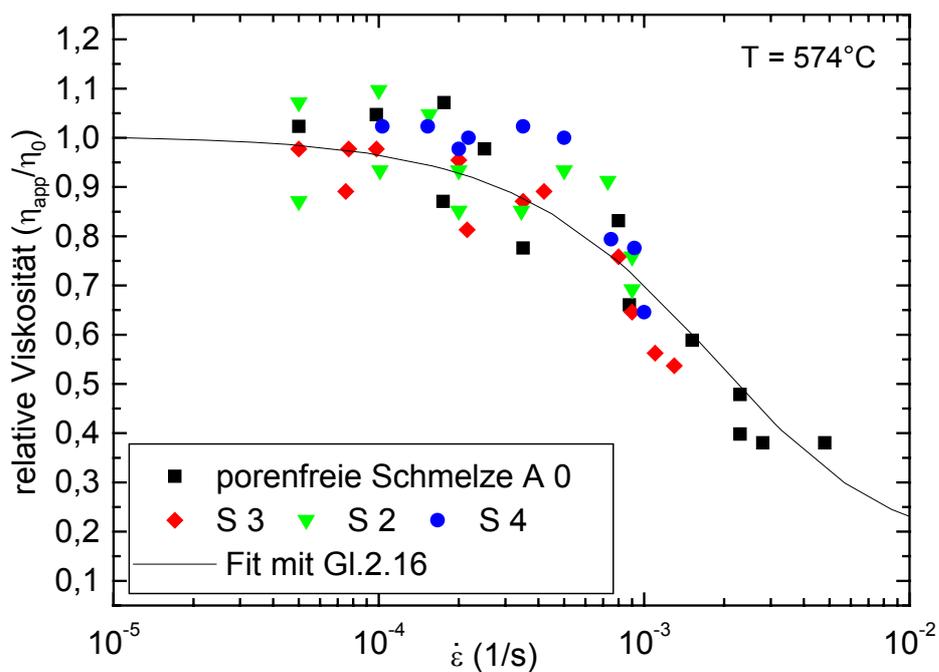


Abb.6.8: Relative Viskosität der porenfreien Schmelze A 0 und der porösen Schmelze S 2 – S 4 als Funktion der Deformationsrate

So ergeben die rheologische Messungen bei geringen Kräften (1-2kN) eine Abnahme der Viskosität erst für Porositäten > 22 Vol.-% (Abb.5.8). Um diesen scheinbaren Widerspruch zu erklären, müssen die Fließkurve als Funktion der Deformationsrate betrachtet werden. Abbildung 5.9 zeigt, dass für die Schmelzen (Sch 2 – Sch 6) auch bei relativ geringen Deformationsraten nicht – Newton'sches Fließen zu beobachten ist und somit im gesamten Messbereich des verwendeten Parallel-Platten-Viskosimeter keine Newton'schen Viskositäten vorliegen. Dieses Verhalten kann auf den Kristallanteil der Schmelzen zurückgeführt werden, da für die kristallfreien Sinterglasschmelzen bei diesen Kräften dagegen die Newton'sche Viskosität gemessen wird. Der Kristallanteil der Schmelzen Sch 1 – Sch 7 ($X \approx 5$ Vol.-%) führt zu einer Erhöhung der Viskosität im Bereich geringer Deformationsraten, bzw. Kräfte von 1-2 kN. Um den Einfluss der Kristalle in die Untersuchungen einzubeziehen, wurde das Fließverhalten der Schmelzen Sch 1 (Herstellung ohne Blähmittel) untersucht. Es zeigt eine zweistufige Fließkurve und eine höhere Viskosität im Vergleich zur porenfreien Schmelze A 0 bei Deformationsraten kleiner $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Abb.6.9). Dieser Verlauf ist für teilkristalline Schmelzen mit asymmetrischen Kristallen charakteristisch [Deu1994,Yue1999]. Die erste Stufe der Fließkurve ist bedingt durch das Ausrichten der Kristalle im Scherfeld. Die zweite wird durch die Orientierung von Fließeinheiten der Glasmatrix bestimmt. Wie die Gefügeuntersuchungen der Schaumgläser zeigen, haben die Kristalle einen nadelförmigen Habitus (s. Kap.4). Der Einfluss der Restporosität von 3 Vol.-% des Glases Sch 1 kann vernachlässigt werden, da bei den Sinterglasschmelzen mit einer Porosität von ca. 3 Vol.-% keine Veränderungen der Viskosität im Vergleich zur porenfreien Schmelze A 0 beobachtet wurde. Die zweite Stufe der Fließkurve von Glas Sch 1 entspricht dem strukturviskosen Verhalten des porenfreien Glases. Der Beginn des nicht – Newton'sches Fließens hängt von der Größe und Form der Kristalle ab, da Kristalle sobald sie in einer Schmelze in Wechselwirkung treten strukturviskoses Fließen auslösen können [Saa2001]. Nicht-lineares Fließen wird daher für relativ große und asymmetrische Kristalle schon bei geringeren Konzentrationen beobachtet (ellipsoide Kristalle > 33 Vol.-%). Für sphärische Kristalle haben Lejeune et al. [Lej1995] Grenzkristallkonzentrationen für Newton'sches Fließen bis 40 Vol.-% gemessen. Für ellipsoide Kristalle wird ein lineares Fließen nur bis 33 Vol.-% Kristallanteil beobachtet. Die Schmelze Sch 1a mit einem Kristallanteil von ca. 15% zeigt über den gesamten Deformationsbereich nicht

-Newton'sches Fließen. Auch im Bereich höherer Deformationsraten kann kein der Glasmatrix entsprechender Viskositätsverlauf mehr beobachtet werden (Abb.6.9). Eine mögliche Ursache könnte eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Glasmatrix aufgrund der Kristallisation sein, da die entstehenden Kristalle eine andere Zusammensetzung als die Glasmatrix aufweisen, so dass der Einfluss der chemischen Zusammensetzung bei steigender Kristallisation größer werden müsste. In Schaumgläsern mit einem Kristallgehalt von ca. 5 Vol.-% wurde jedoch keine chemische Veränderung im Glas beobachtet (s. Kap. 4), so dass für diese Glasschmelzen eine gleiche Glaszusammensetzung angenommen wird.

Abbildung 6.10 zeigt eine Restpore des Glases Sch 1a und die Matrix des Glases Sch 1. Die Kristalle im Glas Sch 1a sind häufiger und größer als die Kristalle im Glas Sch 1. Auffällig ist zudem, dass die Kristalle verstärkt an den Porenflächen auftreten. Die Kristalle sind nicht mehr gleichmäßig im Glas verteilt. Saar et al. [Saa2001] zeigen, dass der Übergang von Newton'schen zum Bingham'schen Fließen von teilkristallinen Schmelzen vom Habitus, der Größe und der Lage der Kristalle zueinander abhängt. So kann der kritische Kristallanteil zur Ausbildung einer Fließgrenze zwischen 8 – 29 Vol.-% liegen.

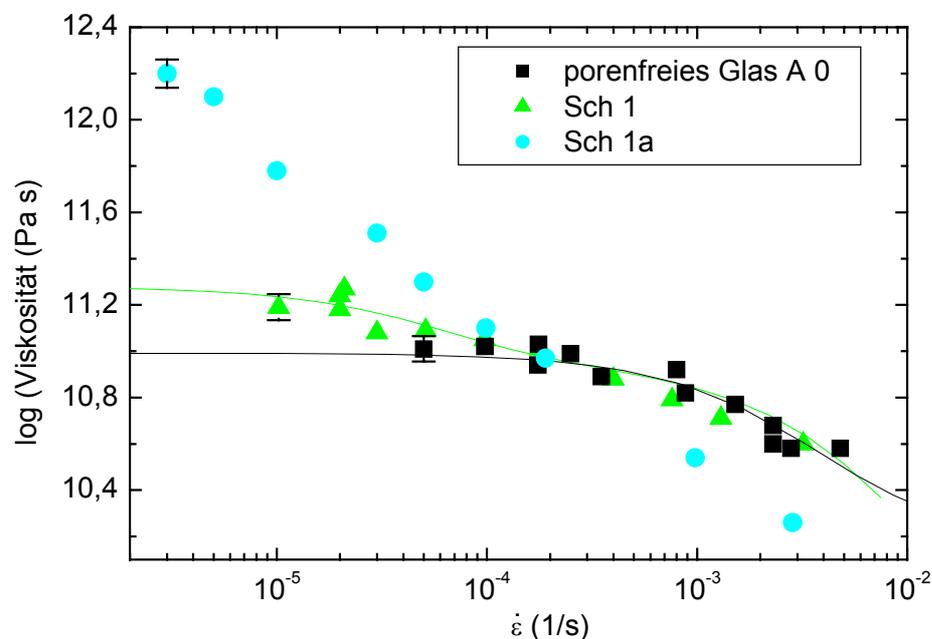


Abb.6.9: Viskosität als Funktion der Deformationsrate der Schmelzen Sch 1, Sch 1a und porenfreies Glas

Die Agglomeration der Kristalle an den Porenoberflächen könnte jedoch den Widerstand der sphärischen Poren gegenüber der Verformung erhöhen und dazu führen, dass die sphärischen Poren bei geringen Verformungsgeschwindigkeiten sich wie feste Einschlüsse verhalten ($Ca < 1$, s. Kap. 2) und zu einer zusätzlichen Erhöhung der Viskosität beitragen. Dieser Einfluss kann als eine Art „Eierschalen Effekt“ bezeichnet werden.

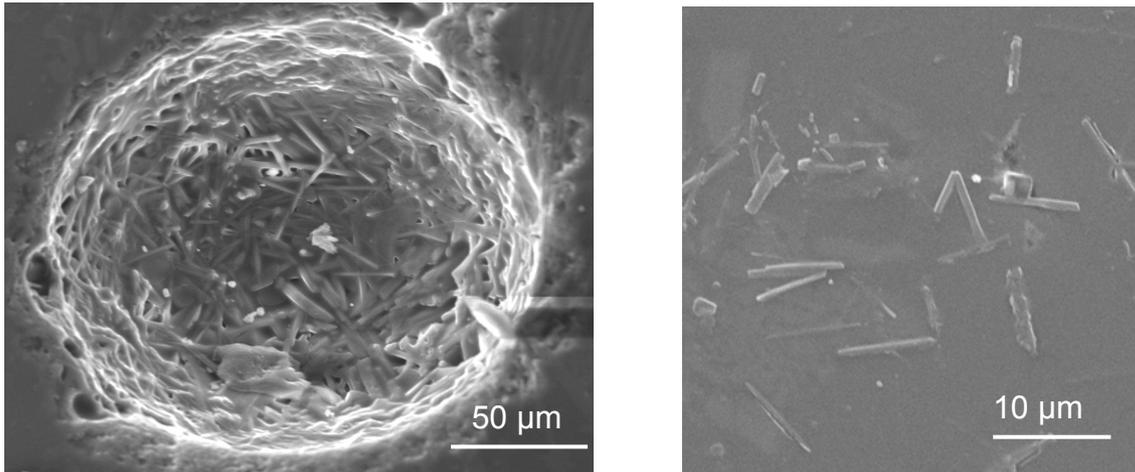


Abb. 6.10: Gefüge der Gläser Sch 1a und Sch 1

Die relative Viskosität der Glasschmelzen Sch 1 und Sch 1a ist in Abbildung 6.11 im Vergleich zu Literaturdaten als Funktion der Kristallinität dargestellt. Hierzu wurden Viskositäten verwendet die durch Extrapolation für die Deformationsrate $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ aus Abb.6.9 gewonnen wurden. Die Viskositäten der Glasschmelzen nach dem Verfahren Schäumen zeigen einen stärkeren Anstieg als die Literaturdaten.

Bildet man die Summe der Einschlüsse der Glasschmelze Sch 1 ($X = 5 \text{ Vol.-%} + P = 4 \text{ Vol.-%} = 9 \text{ Vol.-%}$ Einschlüsse) liegt die Viskosität im Bereich der Literaturdaten. Für die Glasschmelze Sch 1a ($X = 15 \text{ Vol.-%} + P = 4 \text{ Vol.-%} = 19 \text{ Vol.-%}$ Einschlüsse) ist dies jedoch nicht erfüllt. Hierzu können zusätzliche Effekte, die aus der inhomogenen Verteilung der Einschlüsse resultieren, führen.

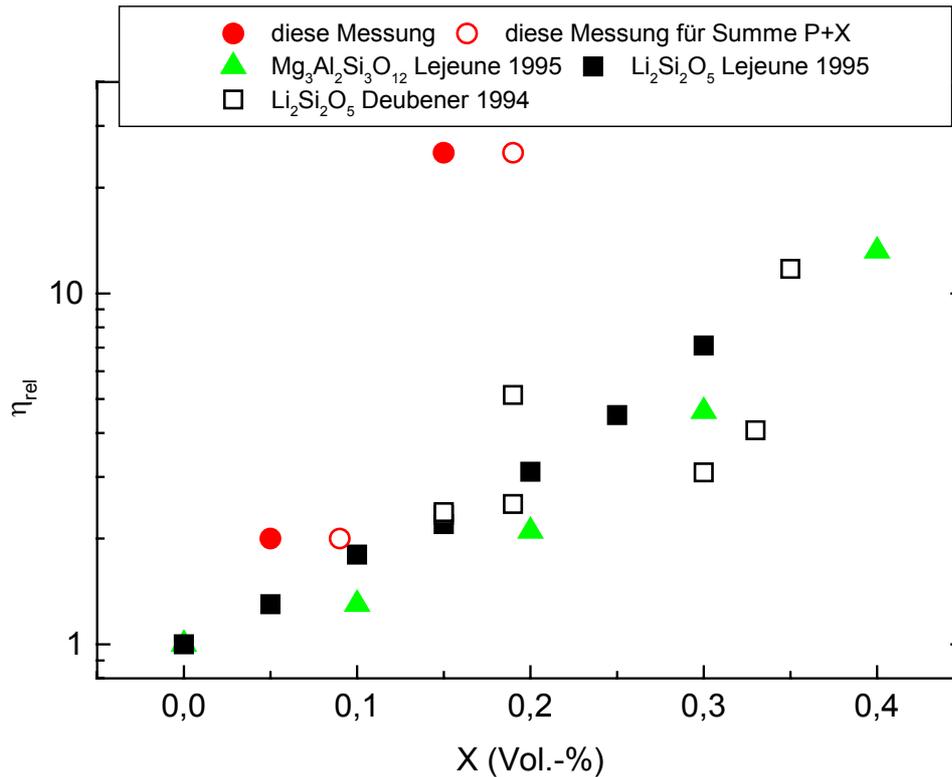


Abb.6.11: Relative Newton'sche Viskosität als Funktion der Kristallinität

Die porösen Schaumglasschmelzen zeigen, wie porenfreie teilkristalline Schmelzen ein zweistufiges Fließverhalten. Zusätzlich verringert sich die Viskosität mit steigender Porosität (Abb.5.9). Die Viskosität poren- und kristallhaltiger Schmelzen wird daher durch das Verhalten sowohl der Kristalle als auch der Poren in der Schmelze bestimmt. Durch die Form der Kristalle wird bestimmt, ob ein einstufiges strukturviskoses (sphärische Kristalle) oder ein zweistufiges Fließen (asymmetrische Kristalle) stattfindet. Durch die Poren wird die Viskosität verringert. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass die erste Stufe der Fließkurve steiler wird (Abb.5.9). Entspräche das Fließen von mehrphasigen Schmelzen der Summe der Einflüsse der einzelnen Einschlüsse, würde durch sphärische Poren das Fließen von teilkristallinen Schmelzen lediglich zu niedrigeren Viskositäten verschoben werden. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, dass sphärische Poren den Einfluss der Kristalle im Fließverhalten von Schmelzen im Bereich geringer Deformationsraten verstärken.

Ein Vergleich der Fließkurven der porösen Sinterglasschmelzen und der teilkristallinen Schaumglasschmelzen mit einer Porosität von ca. 10 % zeigt, dass bei Deformationsraten kleiner $\approx 10^{-4}$ 1/s sich das Fließverhalten deutlich unterscheidet.

Bei Deformationsraten größer $\approx 10^{-4}$ 1/s ist das Fließverhalten identisch (Abb.6.12). Dieser Vergleich ist in Abbildung 6.13 für die Schmelzen mit 23 Vol.-% Porosität dargestellt.

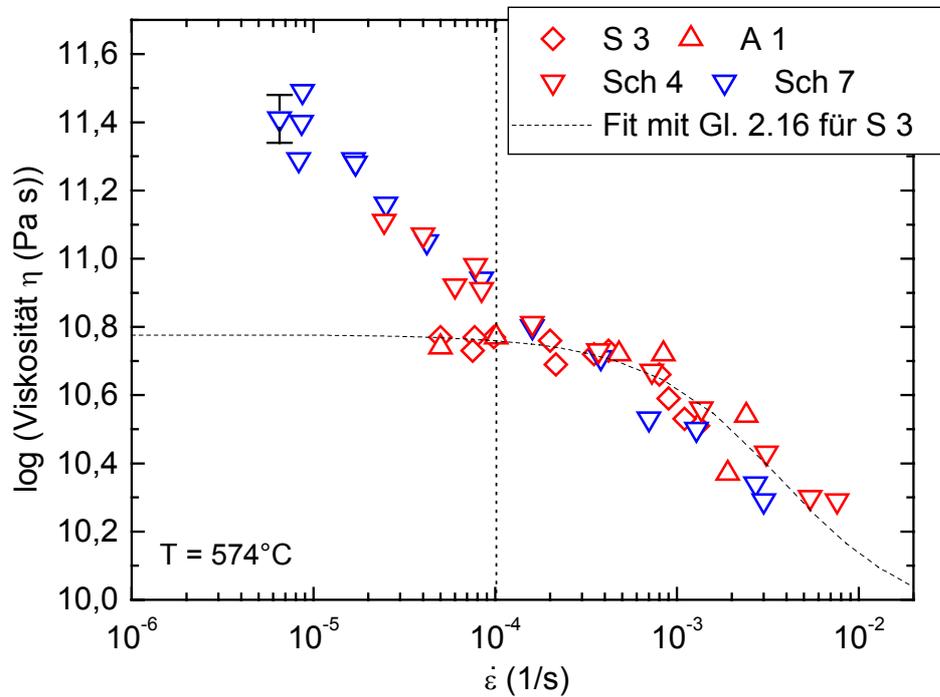


Abb.6.12: Viskosität als Funktion der Deformationsrate der Schmelzen mit ca. 10 Vol.-% Porosität

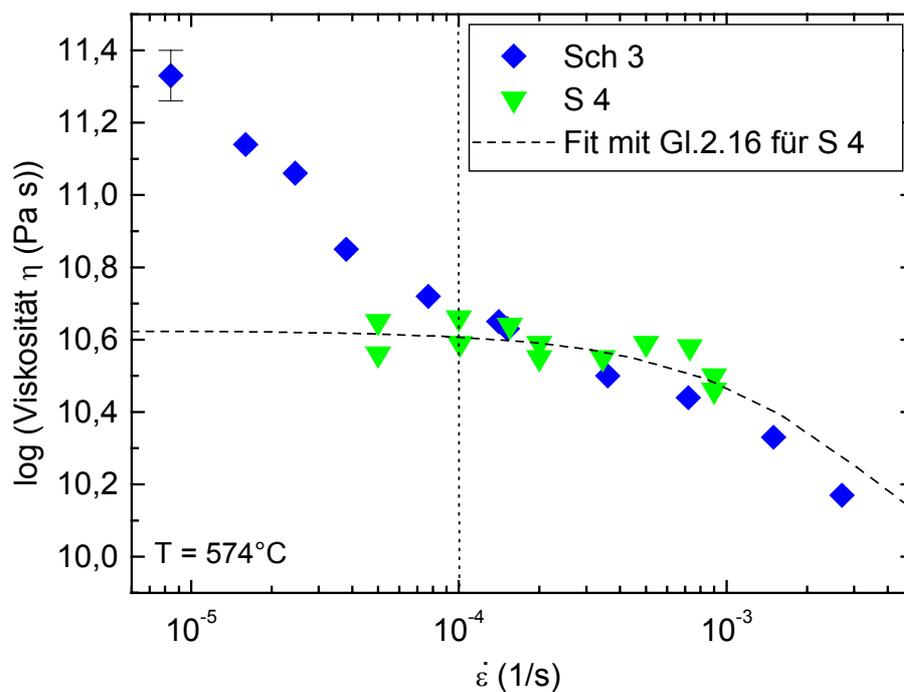


Abb.6.13: Viskosität als Funktion der Deformationsrate der Schmelzen mit ca. 23 Vol.-% Porosität

Die relative Viskosität ($\eta_{\text{app}} / \eta_{\text{Matrix}}$) ist in Abbildung 6.14 als Funktion der Einschlussanteile für die Deformationsraten 10^{-5} und 10^{-3} 1/s dargestellt. Neben den Messergebnissen für die porösen Sinterglasschmelzen (keine Kristalle) und den porösen Schaumglasschmelzen (Poren und Kristalle) wurden in Abb.6.14a zusätzlich relative Viskositäten von teilkristallinen Schmelzen hinzugefügt [Lej1995]. Für höhere Deformationsraten bei hochviskosen Glasschmelzen liegen bisher keine Daten für isotherme Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von der Kristallinität vor. Von Polymerschmelzen ist jedoch bekannt, dass der Einfluss der Kristalle auf die Viskosität bei höheren Scherraten geringer wird [Gup2000]. In Abb. 6.14a ist zu erkennen, dass der Einfluss der Kristallinität auf die Viskosität dem der Porosität entspricht, das heißt, dass die Steigungen in der gewählten logarithmischen Darstellung der relative Viskosität für teilkristalline und für poröse Schmelzen denselben Betrag haben. Die Steigung unterscheidet sich nur im Vorzeichen, für teilkristalline Schmelzen ist sie positiv und für poröse Schmelzen negativ. Eine Anpassung der Viskositäten erfolgt in Abb.6.14 mit der von Ducamp und Raj [Duc1989] aufgestellten Gleichung (2.36). Mit dieser Gleichung kann der Einfluss der verschiedenen Einschlussarten durch Wahl des Vorzeichen von α einbezogen werden (Gleichungen (6.6; 6.7).

$$\frac{\eta_P}{\eta_{\text{Matrix}}} = \exp\left(-\alpha \frac{P}{1-P}\right) \quad \text{für Poren und Blasen} \quad (6.6)$$

$$\frac{\eta_X}{\eta_{\text{Matrix}}} = \exp\left(\alpha \frac{X}{1-X}\right) \quad \text{für Kristalle} \quad (6.7)$$

mit X = Kristallanteil.

Die Daten in Abb. 6.14 wurden mit $\alpha = 4$ angepasst.

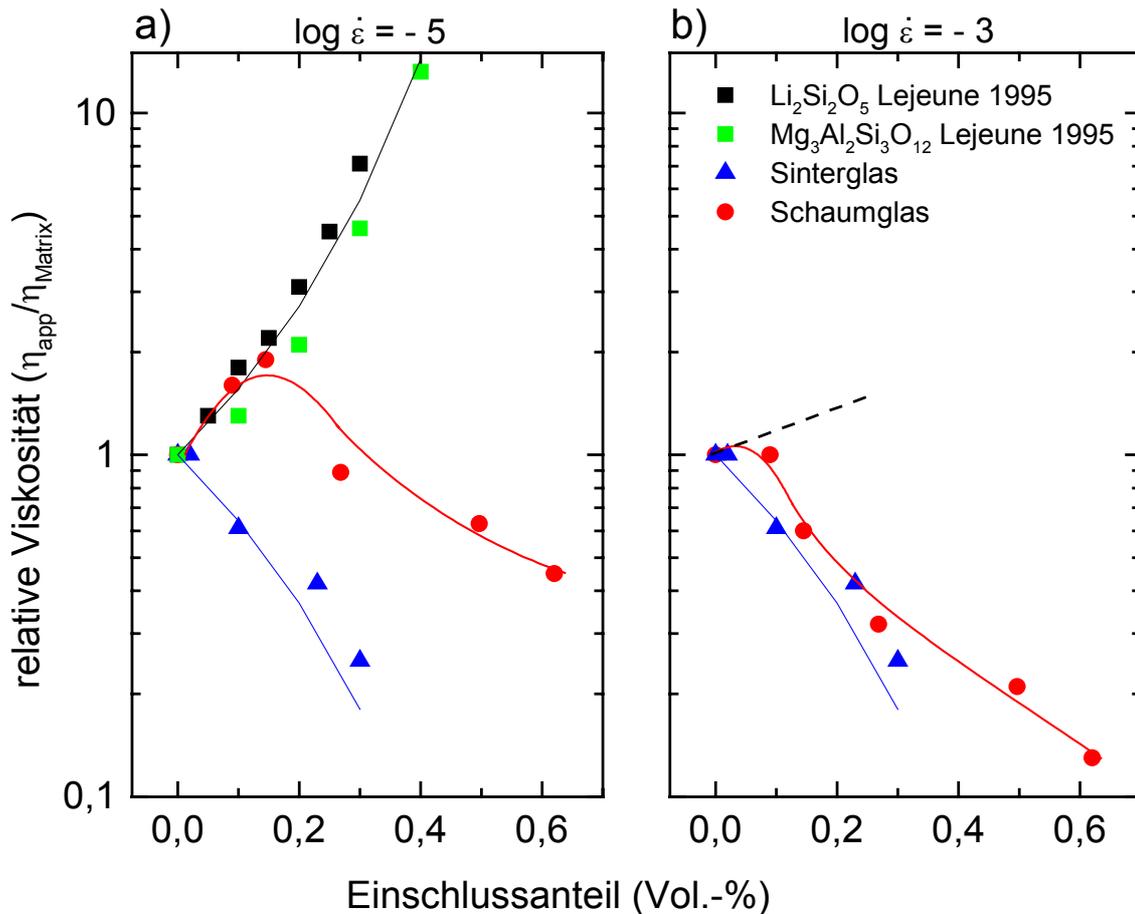


Abb.6.14: Relative Viskosität als Funktion des Einschlussanteils für die Deformationsraten 10^{-5} und 10^{-3} 1/s.

6.3 Heißrissfestigkeit

Die Ergebnisse der Sinter- und Schaumglasschmelzen zeigen eine Abnahme der Heißrissfestigkeit mit steigender Porosität. In Abbildung 6.15 ist die Heißrissfestigkeit σ_{ts} als Funktion der Porosität dargestellt. Es ist eine exponentielle Abnahme der Heißrissfestigkeit mit steigender Porosität zu beobachten. Dieses Verhalten kann mit folgender exponentiellen Beziehung beschrieben werden:

$$\sigma_{\text{tsP}} = \sigma_{\text{tsMatrix}} \exp(-\alpha P) \quad (\text{Gl.6.8})$$

mit σ_{tsP} = Heißrissfestigkeit der porösen Schmelze

σ_{tsMatrix} = Heißrissfestigkeit der porenfreien Schmelze

P = Porosität

α = Variable.

Für die Sintergläser konnte das Verhalten der Heißrissfestigkeit in Abhängigkeit der Porosität mit $\alpha = 7$ angepasst werden. Für die Schaumglasschmelzen ist $\alpha = 3,5$. Bei gleicher Porosität ist für die Schaumglasschmelzen im Vergleich zu den Sinterglasschmelzen eine höhere Heißrissfestigkeit zu beobachten. Dies kann auf die unterschiedlichen Porenstruktur zurückgeführt werden. Während Schaumglasschmelzen sphärische Poren enthalten weisen Sinterglasschmelzen unregelmäßig geformte Poren auf. Wirkt auf einen einphasigen Werkstoff eine eindimensionale Kraft ein, wird die aufgebrachte Spannung homogen verteilt. Liegen im Werkstoff Fehlstellen wie Poren vor, führen diese zu einer inhomogenen Spannungsverteilung mit Spannungsspitzen an den Begrenzungen zu den Poren. Die Spannungsumverteilung ist von der Form der Poren, der Orientierung zur Spannungsrichtung und von der Porosität abhängig [Boc1994].

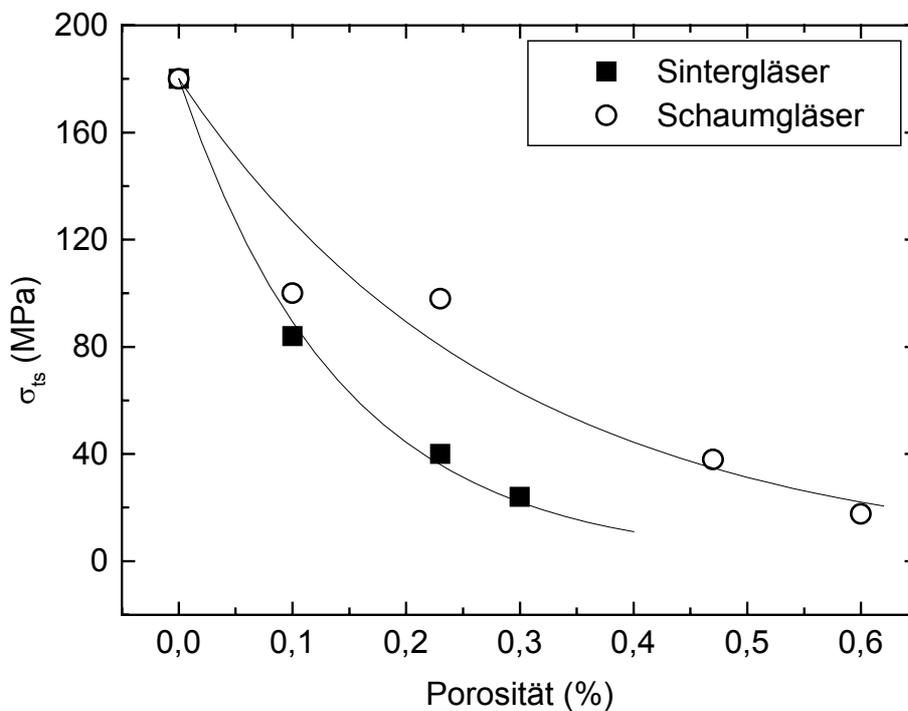


Abb.6.15: Heißrissfestigkeit σ_{ts} als Funktion der Porosität

Einen Einfluss der Kristalle auf die Heißrissfestigkeit der Schaumglasschmelzen kann ausgeschlossen werden. Deubener [Deu1994] hat an teilkristallisierten Schmelzen keine Änderung der Heißriss-Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Kristallinität gemessen. Die Kristallinität der Schmelzen führt zu einer Änderung der kritischen Deformationsrate $\dot{\epsilon}_c$. Mit steigender Kristallinität wird die kritische Deformationsrate

$\dot{\epsilon}_c$, bei der die Schmelze reißt, erhöht [Deu1994]. Dieses Verhalten wird auch für die Schaumglasschmelzen beobachtet (Abb.6.15).

Mit steigender Porosität reduziert sich zudem die kritische Deformationsrate $\dot{\epsilon}_c$, so dass bei logarithmischer Darstellung für die Heißrissfestigkeit als Funktion der kritischen Deformationsrate ein linearer Verlauf in Abhängigkeit der Porosität zu beobachten ist. Liegen in den Schmelzen zusätzlich Kristalle vor wird dieser lineare Verlauf zu höheren kritischen Deformationsraten verschoben (Abb.6.16).

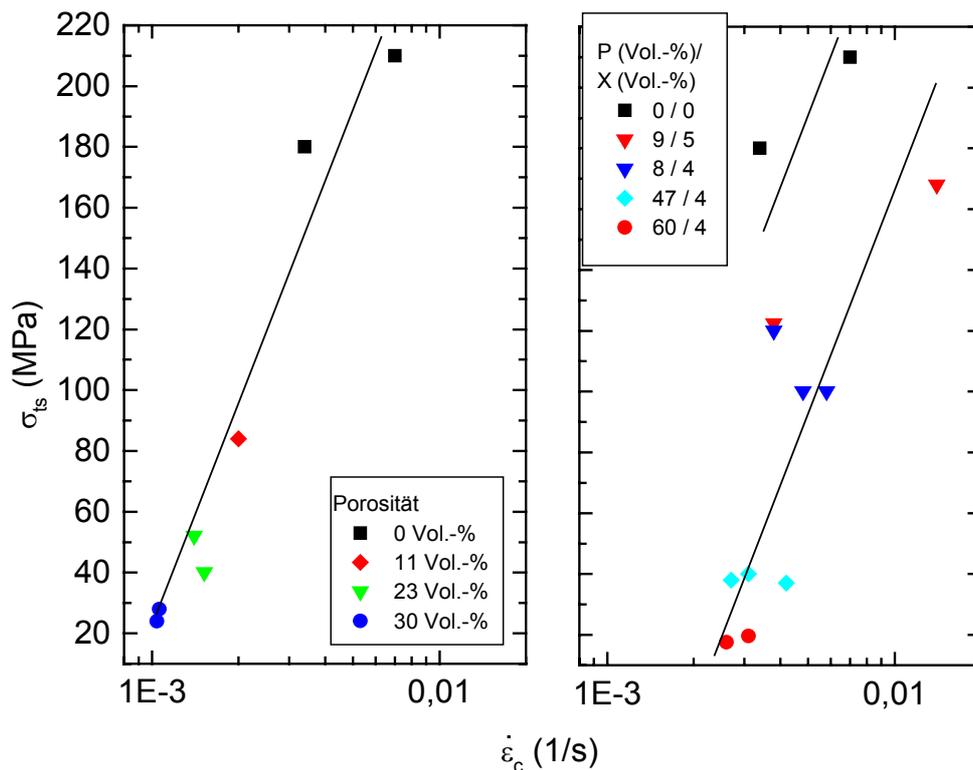


Abb. 6.16: Heißrissfestigkeit σ_{ts} als Funktion der kritischen Deformationsrate $\dot{\epsilon}_c$ der Sinterglasschmelzen (links) und der Schaumglasschmelzen (rechts)

7 Einfluss von Einschlüssen auf das Fließverhalten von Glasschmelzen - zusammenfassende Diskussion

Im folgenden soll ein Modell für den Einfluss von Einschlüssen auf das Fließverhalten von Glasschmelzen auf der Grundlage von bisherigen veröffentlichten Ergebnissen und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit aufgestellt werden. Das Modell soll für den Fall gelten, dass die Einschlüsse homogen in der Schmelze verteilt sind und keine Wechselwirkungen der Einschlüsse untereinander stattfinden. Homogene einphasige Glasschmelzen zeigen ein strukturviskoses Fließen (Abb.7.1a). Dieses Fließverhalten wird mit der Viskoelastizität und der Orientierung von nicht isometrischen „Struktureinheiten“ erklärt [Brü1985]. Die Fließkurve wird somit von der Topologie und den chemischen Bindungen der Glasschmelze bestimmt.

Liegen in der Glasschmelze Einschlüsse vor, verändert sich in Abhängigkeit von der Art der Einschlüsse dieses Verhalten. Ist die Glasschmelze zum Teil kristallisiert, erhöht sich die Newton'sche Viskosität mit steigender Kristallinität. Sind die Kristalle asymmetrisch, wird ein zweistufiges strukturviskoses Verhalten beobachtet [Deub1994] (Abb.7.1b). Die erste Stufe kann mit dem Ausrichten der Kristalle im Scherfeld erklärt werden, die zweite Stufe entspricht dem Verhalten der Glasmatrix und ist bedingt durch die Orientierung der „Struktureinheiten“ der Glasschmelze. Für den Fall der gleichmäßigen und regellosen Verteilung der Kristalle in der Schmelze kann die Höhe der Newton'schen Plateaus auf den Kristallanteil X zurückgeführt werden, dagegen ist die Lage der Fließrelaxationsrate $\dot{\epsilon}_{g\text{Kristall}}$ eine Funktion der Asymmetrie der Kristalle.

Sind die Einschlüsse Poren, sind die Fälle $Ca < 1$ und $Ca > 1$ zu betrachten. Für $Ca < 1$ sind Poren nicht deformierbar und verhalten sich wie feste Einschlüsse, die Viskosität wird erhöht. Im Bereich von $Ca > 1$ wird die Fließkurve der Glasschmelze in Abhängigkeit der Porosität zu niedrigeren Viskositäten verschoben. Hieraus ergibt sich auch für poröse Glasschmelzen ein zweistufiges Fließverhalten (Abb.7.1c). Die Höhe der Newton'schen Plateaus ist eine Funktion der Porosität. Die Lage der Fließrelaxationsrate $\dot{\epsilon}_{g\text{Pore}}$ wird durch die Kapillaritätszahl Ca bestimmt.

Liegen in der Glasschmelze sowohl Poren als auch Kristalle vor, kann prinzipiell ein dreistufige Fließkurve erhalten werden (Abb.7.1d). Bei kleinen Deformationsraten bei denen $Ca < 1$ ist, liegt ein erstes Newton'sches Plateau, das auf die Poren

zurückzuführen ist, die sich dort wie feste Einschlüsse verhalten. Die Poren führen somit zu einer zusätzlichen Erhöhung der Viskosität. Das zweite Plateau ist bedingt durch die Kristalle. Das dritte und vierte Plateau entspricht den Newton'schen Plateaus der Glasschmelze, das durch die Porosität zu niedrigeren Viskositäten verschoben ist. Die Höhe des 3. Newton'schen Plateaus ist somit eine Funktion des Kristallanteils und der Porosität. Die Lage der Fließrelaxationsraten $\dot{\epsilon}_g$ werden durch die Kapillaritätszahl Ca (erste Fließrelaxationsrate $\dot{\epsilon}_{gPore}$), der Symmetrie der Kristalle (zweite Fließrelaxationsrate $\dot{\epsilon}_{gKristall}$) und der chemischen Zusammensetzung der Glasschmelze (dritte Fließrelaxationsrate $\dot{\epsilon}_{gMatrix}$) bestimmt.

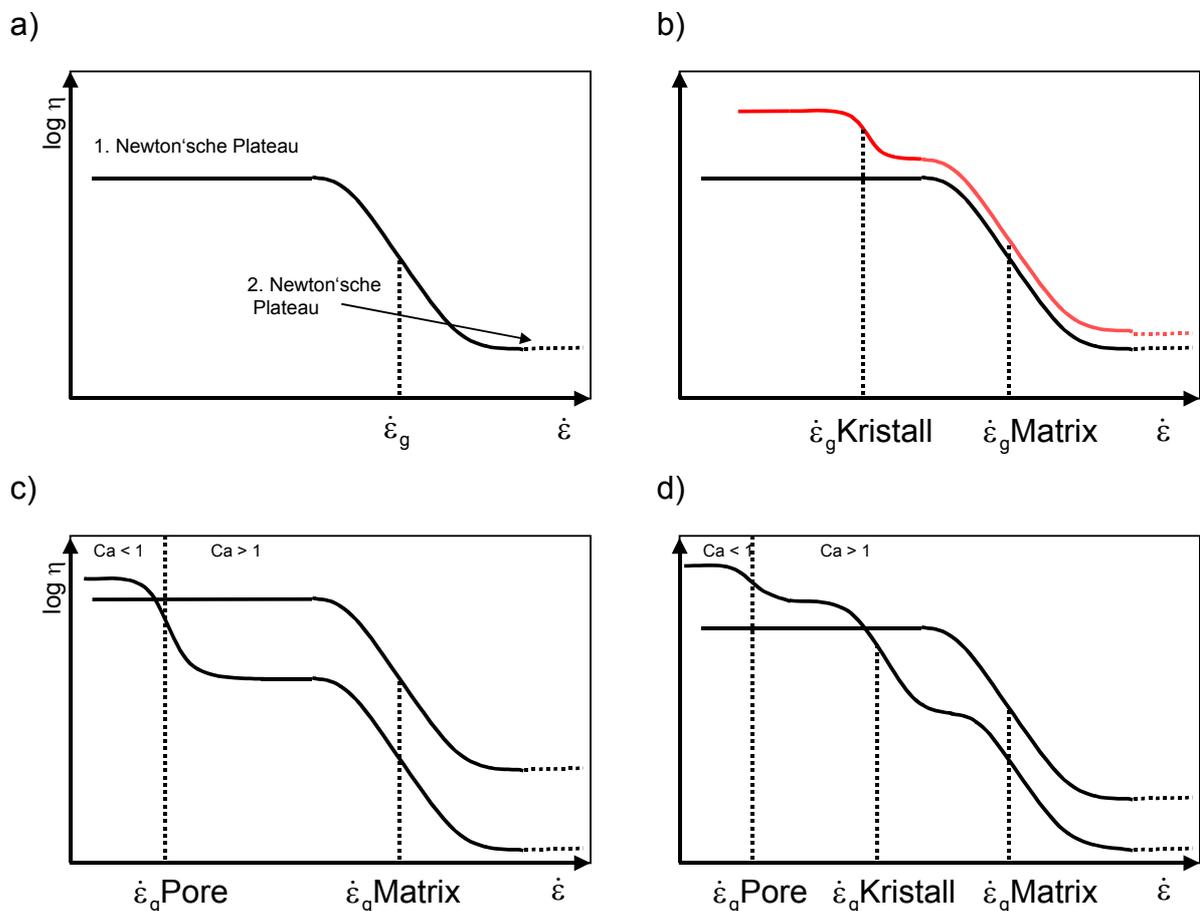


Abb.7.1: Schematische Fließkurven a) homogene Glasschmelze b) teilkristallisierte Glasschmelze (Kristalle asymmetrisch) c) poröse Glasschmelze d) teilkristallisierte poröse Glasschmelze

Zusammenfassend kann fest gestellt werden, dass das Fließverhalten heterogener Glasschmelzen vom Volumenanteil und von Gefügeparametern (Symmetrie der Kristalle, Radius der Pore ($Ca = r \dot{\epsilon} \eta / \gamma$) des Einschlusses beeinflusst wird.

8 Zusammenfassung

Der Einfluss von Einschlüssen auf das rheologische Verhalten von Glasschmelzen ist sehr komplex. Zum Beispiel ist für Kristalle bekannt, dass durch sie die Newton'sche Viskosität in Abhängigkeit des Volumenanteils erhöht wird. Außerdem zeigen teilkristallisierte Glasschmelzen mit asymmetrischen Kristallen ein zweistufiges Fließverhalten im Gegensatz zu einem einstufigen Fließen einer homogenen Glasschmelze [Deu1994]. Für poröse Glasschmelzen werden sowohl Erhöhungen als auch Erniedrigungen der Newton'schen Viskosität in Abhängigkeit der Porosität in der Literatur [Ste1992, Lej1999] beschrieben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an geeigneten porösen Glasschmelzen die Effekte von Poren auf das rheologische Verhalten zu untersuchen.

Der erste Schritt bestand in der Auswahl eines geeigneten porösen Glassystems. Es sollte die Möglichkeit bieten, das Volumen, die Größe und die Form der Poren zu steuern. Außerdem sollten Gefügeänderungen, die durch die rheologischen Messungen verursacht werden, beobachtbar sein. Es wurden zur Herstellung der porösen Gläser die Verfahren Aufschmelzen, Sintern und Schäumen ausgewählt. Das Aufschmelzverfahren ermöglichte die Herstellung von sphärischen Poren, deren Formänderung durch die rheologischen Messungen gut beobachtet werden konnten. Es erlaubte jedoch keine Steuerung der Porenvolumen und -größe. Mit diesem Verfahren wurde ein Glas mit 10 Vol.-% Porosität erhalten. Das Sinterverfahren ermöglichte die Steuerung der Porosität bis ca. 30 Vol.-% jedoch nicht der Porenform. Die Poren sind unregelmäßig geformt, nur bei sehr geringen Porositäten streben die Poren sphärische Formen an. Mit dem Verfahren Schäumen konnten sowohl die Porosität, die Porengröße als auch sphärische Poren, deren Geometrieänderungen in Folge der rheologischen Messungen verfolgt werden konnten, eingestellt werden. In Vorversuchen wurden für das Verfahren Schäumen verschiedene Blähmittel auf ihre Eignung getestet. Nach diesen Versuchen zeigte sich, dass mit Siliciumcarbid SiC eine sehr gleichmäßige Porenstruktur hergestellt werden konnte. Mit einer Zugabe bis 0,5 Gew.-% SiC konnte eine Porosität bis ca. 85 Vol.-% eingestellt werden. Für die rheologischen Untersuchungen wurden nach diesen Verfahren Gläser mit Porositäten von 4 – 60 Vol.-% hergestellt. Die Gefügeuntersuchungen der Gläser zeigten gleichmäßig verteilte Poren und

Porengrößen. Die Gläser nach dem Verfahren Schäumen enthielten neben den Poren auch ca. 5 Vol.-% Kristalle mit einem nadelförmigen Habitus.

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit der Zylinderstauchmethode mit einem Messbereich: Pressgeschwindigkeit 0,01 $\mu\text{m/s}$ - 20 cm/s, Kraft 1 - 100 kN, $T < 700^\circ\text{C}$, durchgeführt. Für die Glasschmelzen wurde das Temperatur – Viskositätsverhalten für den Temperaturbereich von $560 - 640^\circ\text{C}$ mit Kräften von 1-2 kN, bei diesen Kräften werden für homogene einphasige Glasschmelzen Newton'sche Viskositäten beobachtet, gemessen. Es wurde neben dem Fließverhalten zusätzlich das Spannungsaufbau- und Festigkeitsverhalten der Glasschmelzen untersucht. Die rheologischen Untersuchungen wurden isotherm bei 574°C durchgeführt. Bei dieser Temperatur wurde für die poren- und kristallfreie Glasschmelze eine Newton'sche Viskosität von 10^{11} Pa s gemessen.

Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität zeigen bei konstanter Temperatur eine Abnahme der Viskosität mit steigender Porosität für die Sinterglasschmelzen. Bei den Schaumglasschmelzen wird keine Änderung der Viskosität bis zu einer Porosität von 22 Vol.-% beobachtet. Für die Schaumglasschmelze mit einer Porosität von 60 Vol.-% wurde jedoch auch eine Reduzierung der Viskosität gemessen. Dieses Verhalten wird durch das Fließverhalten in Abhängigkeit der Deformationsrate erklärt. Diese Messungen zeigten, dass für die Schaumglasschmelzen bei Kräften von 1 – 2 kN schon nicht – Newton'sche Viskositäten gemessen werden. Im Messbereich der Zylinderstauchmethode werden die Fließkurven der Glasschmelzen nach dem Verfahren Sintern und Aufschmelzen in Abhängigkeit der Porosität zu kleineren Viskositätswerten verschoben. Durch den Porenanteil wurde kein eigenes strukturviskoses Verhalten ausgelöst. Dagegen zeigen die Glasschmelzen nach dem Verfahren Schäumen einen zweistufigen strukturviskosen Verlauf. Diese zusätzliche Stufe ist auf den Kristallanteil der Schmelzen zurückzuführen. Durch die Poren werden auch die Fließkurven der Schaumglasschmelzen zu geringeren Viskositäten verschoben. Poren führen somit zu einer Verschiebung der Fließkurve zu geringeren Viskositäten. Liegen in einer Glasschmelze Poren und Kristalle vor, zeigt sich der Einfluss der Kristalle bei niedrigeren Deformationsraten, und der Effekt der Poren spiegelt sich bei hohen Deformationsraten wieder. Eine Abhängigkeit des Spannungsaufbaumoduls von der Porosität konnte für die Sinterglasschmelzen aufgrund zu großer Streuungen nicht beobachtet werden. Für die

Schaumglasschmelzen wurde eine Abnahme des Spannungsaufbaumoduls mit steigender Porosität gemessen. Der Steifigkeitswiderstand zeigt sowohl für die poren- und kristallfreie Schmelze als auch für die poröse Schmelze nach dem Aufschmelzverfahren einen einstufigen Verlauf in Abhängigkeit der Deformationsrate ähnlich der Fließkurve. Für die Schaumglasschmelzen lässt sich auch für den Steifigkeitswiderstand ein zweistufiger Verlauf ähnlich dem der Fließkurven vermuten. Auch die Heißrissfestigkeit wird mit steigender Porosität reduziert.

Mit Hilfe von bisher veröffentlichten Ergebnissen und den Ergebnissen dieser Arbeit wurde für das Fließverhalten von Glasschmelzen mit Einschlüssen ein Modell für den Fall einer homogenen Verteilung der Einschlüsse und keiner Wechselwirkung der Einschlüsse untereinander entwickelt. Eine einphasige homogene Schmelze zeigt ein einstufiges strukturviskoses Verhalten. Enthalten die Schmelzen Kristalle als Einschlüsse, erhöht sich die Newton'sche Viskosität mit steigender Kristallinität. Asymmetrische Kristalle führen zu einem zusätzlichen strukturviskosen Fließen, und die Schmelze zeigt eine zweistufige Fließkurve. Sind die Einschlüsse Poren, muss die Kapillaritätszahl Ca beachtet werden. Ist $Ca < 1$ werden die Poren im Scherfeld nicht deformiert und verhalten sich wie feste Einschlüsse und führen zu einer Erhöhung der Viskosität. Zu einer Reduzierung der Viskosität führen sie, wenn die $Ca > 1$ ist, da dann die Poren im Scherfeld deformiert werden. Da die Kapillaritätszahl eine Größe ist, die von der Deformationsrate abhängt, führen Poren ebenfalls zu einer zweistufigen Fließkurve. Enthält eine Schmelze sowohl Kristalle als auch Poren, kann diese eine dreistufige Fließkurve zeigen. Die erste Stufe wird durch eine zusätzliche Viskositätserhöhung durch die Poren bei $Ca < 1$ hervorgerufen. Die zweite Stufe ist bedingt durch die Kristalle, und die dritte Stufe wird durch eine Orientierung der Matrix-Fließeinheiten verursacht.

9 Abkürzungsverzeichnis

a	Variable
A	VFT-Konstante
A	Packungsgeometrieparameter
A	Einstein Parameter
A_A	Flächenanteil
A_0	Anfangsstirnfläche der Probe
\bar{A}	Mittelwert der Anschnittfläche
α	Variable
α	Ausdehnungskoeffizienten
b	Variable
B	VFT-Konstante
Ca	Kapillaritätszahl
c_0	Packungsgeometrieparameter
c_m	max. Feststoffkonzentration
c_p	Wärmekapazität bei konst. Druck
c(t)	geometrischer Zugspannungsfaktor an der Äquatoriallinie
D	Durchmesser der Ausgangskugel
D	Faserdurchmesser
D_m	mittlerer Partikeldurchmesser
δ	Steifigkeitswiderstand
δ_{app}	apparenter Steifigkeitswiderstand
δ_0	Newton'sche Steifigkeitswiderstand
δ_∞	Ultimativer Steifigkeitswiderstand
Δh	Probendeformation
ΔT	Temperaturänderung
ΔT_{max}	max. Temperaturerhöhung
E	Elatizitätsmodul
E_0	Bingham'sche Anlassstefigkeit
$E(t)_{max}$	Spannungsaufbaumodul, Spannungsinjektionsmodul
ε	Formänderung
ε	Zylinderverformung
ε_{del}	verzögerte elastische Verformung

ε_{el}	elastische Verformung
ε_{vis}	viskose Verformung
$\dot{\varepsilon}$	Deformationsrate
$\dot{\varepsilon}_g$	Fließrelaxationsrate
$\dot{\varepsilon}_s$	Steifigkeitsrelaxationsrate
$\dot{\varepsilon}_{riß}$	kritische Stauchungsrate
F	Kraft
F	Formfaktor
F(t)	Kraft nach der Zeit t
Φ	Volumenanteil der dispergierten Partikel
G	Gleitmodul
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
h_0	Anfangshöhe des Zylinders
h(t)	Höhe der Probe nach der Presszeit t
\dot{h}	Probendeformationsgeschwindigkeit
$\dot{h}(t)$	Deformationsrate der Probe nach der Presszeit t
\dot{h}_c	kritische Deformationsgeschwindigkeit
η	Viskosität
η_{app}	apparente (scheinbare) Viskosität
η_0	Newton'sche Viskosität
η_{matrix}	Viskosität der Matrixflüssigkeit
η_{disper}	Viskosität der dispergierten Flüssigkeit
η_{susp}	Viskosität der Suspension
η_{rel}	relative Viskosität
η_P	Viskosität der porösen Schmelze
η_{0T}	Newton'sche Viskosität der aktuellen Probentemperatur
$\eta(t)$	gemessene Viskosität
η_{∞}	Bingham'sche Grenzviskosität
η_{c0}	Suspensions-Nullviskosität
[η]	Grenzviskosität
k_E	Einstein-Koeffizient
K	Anpassungsparameter
L	Faserlänge

L	längste Achse des entstehenden Ellipsoid
λ_c	einstufiges strukturviskoses Fließen
λ	Viskositätsverhältnis
m	geometrischer Faktor
M	Molmasse der Probe
M	Modul
n	Anzahl der Proben
n	Power Law Index
N(A)	Anzahl der Anschnittflächen
Ω	Formfaktor
P	Porosität
P	max. Packungsparameter
P_0	Variable
Q_{in}	Wärmeaufnahme
Q_{out}	Wärmeabgabe
r	Radius
r_p	Verhältnis Faserlänge zum Durchmesser
R	Radius des Glaszylinders zur Zeit $t = 0$
s(A)	Standardabweichung der Anschnittflächen
S	Packungsparameter
\dot{s}	Stempelgeschwindigkeit
SD	Systemdeformation
\dot{SD}	Systemdeformationsgeschwindigkeit
σ	Spannung
σ	Grenzflächenspannung
$\sigma_{ax.}$	axiale Druckspannung
σ_0	fiktiver Bingham'scher Anlasswert
$\sigma(t)$	Spannung zur Zeit t
σ_{ts}	Zugfestigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
T_g	Transformationstemperatur
T_0	VFT-Konstante
τ	Relaxationszeit

τ_y	Fließgrenze
V	Probenvolumen
V_v	Volumenanteil
W	kürzeste Achse des entstehenden Ellipsoids
X	Kristallanteil
X_{SiC}	SiC-Gehalt

10 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.isa.org/fmo/dictionary/define-b.html>
- [2] <http://www.harcourt.com/dictionary/def/7/9/9/2/7992800.html>
- Bag1992 N.S. Bagdassarov, D.B. Dingwell, A rheological investigation of vesicular rhyolite, *J. Volcanol. Geotherm Res.* **50** (1992) 307-322
- Bec1963 G.W. Becker, J. Meißner, H. Oberst, H. Thurn, *Elastische und viskose Eigenschaften von Werkstoffen*, Beuth-Vertrieb-GmbH Berlin W15 Köln Frankfurt (Main) 1963
- Ber1980 L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Aufbau der Materie, Band 4 Teil 1, 2. Auflage*, Walter de Gruyter & Co. Berlin 1980
- Boc1994 A.R. Boccaccini, *Zur Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften zweiphasiger und poröser Werkstoffe von Gefüge- bzw. Porositätsstruktur*, Dissertation TH Aachen 1994
- Boc1995 A.R. Boccaccini et. al., *Zur Viskosität von Glasschmelzen und porösen Sintergläsern*, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **26** (1995) 263-268
- Boc1995a A.R. Boccaccini, *Viscosity of porous sintered glasses*, *Journal of Materials Science* **30** (1995) 5663-5666
- Bri1952 H.C. Brinkmann, *The viscosity of concentrated suspensions and solutions*, *The Journal of Chemical Physics*, **20** (1952) 571
- Bro1959 J. Brodnyan, *Trans. Soc. Rheol.* **3** (1959) 162
- Brü1985 R. Brückner, *Response and structure of glass melts under extreme forming processes*, *J. Non-Cryst. Solids* **73** (1985) 421-449
- Brü1994a R. Brückner, Y. Yue, A. Habeck, *Determination of the rheological properties of high-viscous glass melts by cylinder compression method*, *Glastechn. Ber.* **67** (1994) 114-129
- Brü1994b R. Brückner, Y. Yue, *Non-Newtonian flow behaviour of glass melts as a consequence of viscoelasticity and anisotropic flow*, *J. Non-Cryst. Solids* **175** (1994) 118-128
- Brü1997 R. Brückner, J. Deubener, *Description and interpretation of the two phase flow behaviour of melts with suspended crystals*, *J. Non-Cryst. Solids* **209** (1997) 283-291
- Cho1971 J.S. Chong, E.B. Christiansen, A.D. Baer, *Rheology of concentrated suspensions*, *J. Appl. Polym. Sci.* **15** (1971) 2007-2021

- Deu1993 J. Deubener, R. Brückner, M. Sternitzke, Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **163** (1993) 1-12
- Deu1994 J. Deubener, Thermische und rheologische Eigenschaften hochviskoser und teilkristalliner Lithiumdisilicat Schmelzen- Modell für das rheologische Verhalten von Glaskeramiken, Dissertation TU Berlin, 1994
- Deu1997 J. Deubener, R. Brückner, Influence of nucleation and crystallisation on the rheological properties of lithium disilicate melt, *J. Non-Cryst. Solids* **209** (1997) 96-111
- Duc1989 V.C. Ducamp, R. Raj, Shear and densification of glass powder compacts, *Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 798-805
- Ebe1997 M. Eberstein, A. Habeck, R. Brückner, Rheological investigations in the decomposition range of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, *Glastech. Ber.* **70** (1997) 101-108
- Eil1941 H. Eilers, Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentrationen, *Kolloid-Zeitschrift*, **97** (1941) 313-321
- Ein1906 A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimension, *Ann. d. Physik* **19** (1906) 289 - 306
- Exn1986 H.E. Exner, H.P. Hougardy, Einführung in die Quantitative Gefügeanalyse, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde Oberursel 1986
- Fra1965 H. Franke, Lexikon der Physik, Franckh, Stuttgart 1965
- Gen1960 A.N. Gent, Theory of the parallel plate viscometer, *Br. J. Appl. Phys.* **11** (1960) 85-88
- Gre1994 N. Greulich, F. Siebers, H. Düroff, W. Kiefer, Manufacture, properties and application of open-pore sintered glasses and glass ceramics, *Glastech. Ber. Sci. Technol.* Vol **67C** (1994) 89 - 92
- Gup2000 R.K. Gupta, Polymer and composite rheology, Marcel Dekker, Inc. New York 2000
- Hab1990 A. Habeck, H. Hessenkemper, R. Brückner, Influence of microheterogeneities on mechanical properties of high-viscous melts, *Glastech. Ber.* **63** (1990) 111-117
- Has1974 Z. Hashin, R.O. Maschmeyer u. C.T. Hill: *Adv. Chem. Ser.* **134** (1974) 95
- Hes1988 H. Hessenkemper, R. Brückner, Load-dependent flow behaviour of silicate glass melts, *Glastechn. Ber.* **61** (1988) 312-320

- Hoc1997 B. Hochstein, Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten, Dissertation TH Karlsruhe 1997
- Hüb1954 M.Hübscher, Schaumglas. Teil 1: Eigenschaften und Anwendungen, Silikattechnik **6** (1954) 243-247
- Jan1982 F. Janowski, W. Heyer, Poröse Gläser, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982
- Jar1981 G.J. Jarzebski, On the effective viscosity of pseudoplastic suspensions, Rheol. Acta **20** (1981) 280-287
- Kit1981 T. Kitano, T. Kataoka, V. Nagatsuka, Shear flow rheological properties of vinylon- and glasfibers reinforced polyethylene melts, Rheol. Acta **23** (1984) 20
- Kle1990 W.Kleber, H.J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, Einführung in die Kristallographie, 17. Auflage, Verl. Technik, Berlin 1990
- Kös1981 S. Köse, Untersuchung zur Blähdynamik des Schaumglases, Dissertation ETH Zürich 1981
- Kri1959 I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, Trans. Soc. Rheol. **3** (1959) 137-152
- Lej1994 A.M. Lejeune, Rhéologie des magmas: Influence des cristaux et des bulles en suspension, thèse, Univ. Paris 1994
- Lej1995 A.M. Lejeune, P. Richet, Rheology of crystal-bearing silicate melts: An experimental study at high viscosities, J. Geophys. Res., **100** (1995) 4215-42229
- Lej1999 A.M. Lejeune, Y. Bottinga, T.W. Trull, P. Richet, Rheology of bubble-bearing magmas, Earth Planet. Sci. Lett. **166** (1999) 71-84
- Lew1968 T.B. Lewis, L.E. Nielsen, Viscosity of dispersed and aggregated suspensions of spheres, Trans. Soc. Rheol. **12** (1968) 421-443
- Li1970 J.H. Li, D.R. Uhlmann, The flow of glass at high stress levels, J. Non-Cryst. Solids **3** (1970) 127-147,205-224
- Mac1949 J.K. MacKenzie, R. Shuttleworth, A phenomenological theory of sintering, Proc. Phys. Soc. London Sect. B **62** (1949) 833-852
- Mac1950 J.K. Mackenzie, Elastic constants of a solid containing spherical holes, Proc. Phys. Soc. London Sect. B, **62** (1950) 2-11
- Man2001 M. Manga, M. Loewenberg, Viscosity of magmas containing highly deformable bubbles, J. Volcanol. Geotherm. Res., **105** (2001) 19-24

- Mar1956 S.H. Maron, P.E. Pierce, Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles, *J. Colloid Sci.* **11** (1956) 80-95
- Moo1951 M. Mooney, The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles, *J. Colloid Sci.* **6** (1951) 162-170
- Nad1963 A.L. Nadai, Theory of flow and fracture of solids, McGraw-Hill New York 1963 S. 352-356
- Ond1987 G. Ondracek, The quantitative microstructure-field property correlation of multiphase and porous materials, *Rev. Powder Metall. Phys. Ceram.*, **3** (1987) 205-322
- Pos1988 A.J. Poslinski, M.E. Ryan, R.K. Gupta, S.G. Seshadri, F.J. Frechette, Rheological behavior of filled polymeric systems, I. Yield stress and shear-thinning effects, *J. Rheol.*, **32** (1988) 751-771
- Pra2001 M.O. Prado, E.D. Zanotto, R. Müller, Model for sintering polydispersed glass partikles, *J. Non-Cryst. Solids* **279** (2001) 169-178
- Que1976 D. Quemada, Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle; I. Viscosity-concentration relationship, *Rheol. Acta* **16** (1976) 82-94
- Rah1986 M.N. Rahaman, L.C. de Jonghe, C.H. Hsueh, Creep during sintering of porous compacts, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 53-58
- Rah1987 M. Rahaman, et. al., Crepp and densification during sintering of glass powder compacts *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 766-774
- Ral1984 J.M. Rallison, The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows, *Anual Reviews Fluid Mech.* **16** (1984) 45-66
- Rus2002 A.C. Rust, M. Manga, Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **104** (2002) 53-63
- Saa2001 M. Saar, M. Manga, K.V. Cashman, S. Fremouw, Numerical models of the onset of yield strength in crystal-melt suspensions, *Earth Planet. Sci. Lett.* **187** (2001) 367-379
- Sau1961 F.L. Saunders, Rheological properties of monodisperse latex systems, I. Concentration dependence of relative viscosity, *J. Colloid Sci.* **16** (1961) 13-22
- She1963 P. Sherman, An equation for the newtonian contribution to pseudoplastic flow in concentrated dispersions, Fourth International Congress on Rheology, Rhode Island, 1963, 3, 605-620
- She1997 J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology, The Royal Society of Chemistry, Letchworth 1997

- Sch1954 E.O. Schulz, Schaumglas. Teil 2 Zur Verfahrenstechnik bei der Herstellung von Schaumglas, Silikattechnik **8** (1954) 343-346
- Sch1986 G.W. Scherer, Relaxation in glass and composites, John Wiley & Sons, inc. New York 1986
- Sch1988 H. Scholze, Glas Natur, Struktur und Eigenschaften, 3.Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988
- Sch1998 C. Schröder, Untersuchungen zur übermolekularen Ordnungsbildung in speziellen thermotropen Copolyestern, Dissertation Rostock 1998
- Sim1974 J.H. Simmons, S.A. Mills, A. Napolitano, Viscous flow in glass during phase separation, J. Am. Ceram. Soc. **57** (1974) 109-117
- Spe2000 F.J. Spera, D.J. Stein, Comment on „Rheology of bubble-bearing magmas“ by Lejeune et al., Earth Planet. Sci. Lett. **175** (2000) 327-331
- Ste1992 D.J. Stein, F. Spera, Rheology and microstructure of magmatic emulsions: theory and experiments, J. Volcanol. Geotherm. Res. **49** (1992) 157-174
- Ste2001 D.J. Stein, F.J. Spera, Shear viscosity of rhyolite-vapor emulsions at magmatic temperatures by concentric cylinder rheometry, J. Volcanol. Geotherm. Res. 2001, www.magma.geol.ucsb.edu/publications.html
- Sur1990 V.M. Sura, P.C. Panda, Viscosity of porous glasses, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 2697-2701
- Tay1932 G.I. Taylor, The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, Proc. Roy. Soc. A, **138** (1932) 41-48
- Yam1973 M. Yamana et al., On the apparent viscosity of a $\text{LiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ glass in its crystallisation process, J. Ceram. Soc. Japan **81** (1973) 184-188
- Yue1994 Y. Yue, A new description and interpretation of the flow behavior of glass forming melts, J. Non-Cryst. Solids **180** (1994) 66-79
- Yue1995a Y. Yue, R. Brückner, Stress generation modulus and brittleness of glass melts, J. Non-Cryst. Solids **182** (1995) 278-285
- Yue1995b Y. Yue, Fließverhalten, Sprödigkeit und Verarbeitbarkeit von Glasschmelzen, Dissertation, TU Berlin 1995
- Yue1999 Y. Yue, C. Moiescu, G. Carl, C. Rüssel, Influence of suspended iso- and anisometric crystals on the flow behaviour of fluoroapatite glass melts during extrusion, Phys. Chem. Glasses **40** (1999) 243 - 247

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Martina Thies
Geburtsdatum: 20.08.1969 in Hannover
Familienstand: ledig

Schulbildung

1976 – 1980 Grundschule Mengendamm, Hannover
1980 – 1982 Orientierungsstufe Röntgenstrasse, Hannover
1982 – 1983 Realschule Werner v. Siemens, Hannover
1983 – 1990 Gymnasium Leibnizschule, Hannover
Abschluß: allgemeine Hochschulreife

Hochschulbildung

10.1990 – 03.1997 Studium der Mineralogie, Universität Hannover
Studienschwerpunkte: Kristallographie und
Werkstoffkunde
Diplom am 24.03.1997 mit der Gesamtnote „gut“
Diplomarbeit: Am Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover
bei Professor Bach
„Bestimmung der Eigenspannungen von
schrägverzahnten Zahnrädern“ mit der Note „sehr gut“

Praktische Tätigkeiten

01.03.1993 – 28.02.1994 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Mineralogie
der Universität Hannover
01.04.1994 - 31.12.1996 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für
Werkstoffkunde, des Fachbereiches Maschinenbau an
der Universität Hannover
05.1997 - 07.1998 Teilzeitkraft in städtischer Kindertagesstätte in Hannover
01.08.1998 – 31.07.2001 Wissenschaftliche Mitarbeiterin der Arbeitsgruppe
„Schmelzrheologie heterogener Glasschmelzen“ von
Herrn Dr. Deubener am Institut für
Werkstoffwissenschaften und -technologien im FG
Glaswerkstoffe der TU Berlin
Seit 01.08.2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für
Materialforschung und – prüfung, Laboratorium IV.32
Deponietechnik