

# Rheologische Untersuchungen an Silikatglas

Diplomarbeit  
vorgelegt  
von  
Kristian Müller

*Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt*

Albert Einstein

Institut für Meteorologie und Geophysik (IMGF)  
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Frankfurt, den 21.12.2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>4</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2 Allgemeine Betrachtungen</b>	<b>10</b>
2.1 Der komplexe Schermodul $G^*$ und die komplexe Nachgiebigkeit $J^*$ eines viskoelastischen Körpers bei oszillierender Anregung . . . . .	10
2.2 Der komplexe Schermodul $G^*$ eines Maxwell Körpers mit viskoelastischen Randbedingungen . . . . .	14
2.2.1 Definition des Maxwell Körpers . . . . .	15
2.2.2 Der komplexe Schermodul $G^*$ eines Maxwell Körpers bei oszillierender Anregung . . . . .	15
2.3 Der komplexe Schermodul $G^*$ in einem Torsionsexperiment mit elastischen Randbedingungen . . . . .	18
2.3.1 Vorbetrachtung: Der Schermodul $G$ in einem Torsionsexperiment mit elastischen Randbedingungen . . . . .	18
2.3.2 Der komplexe Schermodul $G^*$ in einem Torsionsexperiment mit viskoelastischen Randbedingungen. . . . .	19
2.4 Der Dämpfungsfaktor $Q^{-1}$ . . . . .	20
2.5 Kriechversuche (“Creep”) . . . . .	22

<b>3</b>	<b>Glas</b>	<b>23</b>
3.1	Was ist Glas? . . . . .	23
3.2	Einbringen der Kristalle . . . . .	26
3.2.1	Keimbildung (KB) . . . . .	26
3.2.2	Kristallwachstum (KW) . . . . .	29
3.3	Herstellung und Verarbeitung der Glasproben . . . . .	30
3.3.1	Herstellung der Glasproben . . . . .	30
3.3.2	Züchten der $Li_2Si_2O_5$ -Kristalle in den Proben . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>37</b>
4.1	Die Torsionsmaschine (TM) . . . . .	37
4.2	Kalibrierung der Torsionsmaschine . . . . .	39
4.2.1	Winkelkalibration . . . . .	39
4.2.2	Drehmomentkalibration . . . . .	40
4.2.3	Kalibration des $Al_2O_3$ -Stabes . . . . .	41
4.2.4	Temperaturprofil des TM-Ofens . . . . .	42
4.3	Experimente mit den Glasproben . . . . .	43
4.3.1	Torsionsexperimente . . . . .	43
4.3.2	Daten der Torsionsexperimente . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Darstellung der Meßergebnisse</b>	<b>45</b>
5.1	Graphische Darstellung der Meßergebnisse . . . . .	45
5.1.1	Beschreibung der Ergebnisse für Glas 0 . . . . .	49
5.1.2	Beschreibung der Ergebnisse für die Gläser 1, 3 und 5 . . . . .	50
5.2	Darstellung des Dämpfungsfaktors $Q^{-1}$ . . . . .	53
5.3	Kristallgehalt der Glasproben . . . . .	55
5.4	Darstellung der Materialkonstanten A, B und $\alpha$ . . . . .	56

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
<b>6 Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>58</b>
6.1 Masterkurven . . . . .	58
6.1.1 Allgemeine Betrachtung . . . . .	58
6.1.2 Masterkurven des Dämpfungsfaktors $Q^{-1}$ im Vergleich zum Maxwell-Körper. . . . .	63
6.2 Bestimmung der Viskosität eines viskoelastischen Materials . . . . .	65
6.3 Einstein-Roscoe-Formel . . . . .	68
<b>A Fehlerrechnung</b>	<b>84</b>
A.1 Fehler der Meßwerte . . . . .	84
A.1.1 Meßwerte der Torsionsmaschine . . . . .	84
A.1.2 Kristallgehalt . . . . .	85
A.1.3 Kristallgröße . . . . .	86
A.1.4 Temperatur . . . . .	86
A.2 Fehler der aus den Meßwerten berechneten Größen . . . . .	86
A.2.1 Abschätzung des Fehlers der Viskosität. . . . .	86
A.2.2 Abschätzung des Fehlers des Dämpfungsfaktors $Q^{-1}$ . . . . .	87
A.2.3 Abschätzung des Fehlers für die Relaxationszeit $\tau$ . . . . .	87
<b>B Sonstiges</b>	<b>88</b>
B.1 Multilineare Regression . . . . .	88
B.2 Technische Daten der Torsionsmaschine . . . . .	91
B.3 Integrationsmethode zur Bestimmung des Volumenanteils einer Komponente in einem Gesamtvolumen . . . . .	92
<b>C Darstellung der Meßdaten</b>	<b>93</b>
<b>Danksagung</b>	<b>103</b>

# Zusammenfassung

Mit Hilfe von Torsionsexperimenten in einem Temperaturbereich von  $350^{\circ}\text{C}$  bis  $470^{\circ}\text{C}$  und einer Anregungsfrequenz von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $20$  Hz ist der komplexe Schermodul  $G^*$  von Lithiumdisilikatgläsern, welche sich durch einen unterschiedlichen Kristallgehalt auszeichnen (4 Proben, Kristallgehalt: Glas 0 = 0%, Glas 1 = 19%, Glas 3 = 22% und Glas 5 = 27%), gemessen worden. Hierdurch können weitere rheologische Eigenschaften der Gläser wie der Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$ , die Viskosität  $\eta$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$  einer Diffusion ermittelt werden.

Die Auswertung der Rohdaten des Betrages des komplexen Schermoduls  $G^*$  und der dazugehörigen Phasenverschiebung  $\phi$  der Glasproben zeigen eine Zunahme des jeweiligen Wertes bei Erniedrigung der Frequenz und Erhöhung der Temperatur bei steigendem Kristallgehalt. Dies ist dadurch erklärbar, daß ein effektives Schermodul gemessen wird, welches sich aus dem Schermodul der Glasschmelze und dem Schermodul der Kristalle zusammensetzt. Bei Erhöhung der Temperatur erweicht die Glasschmelze langsam, während die Kristalle gegenüber der Glasschmelze hart bleiben. Dies führt zu einem effektiv höheren Schermodul.

In den Rohdaten ist bei allen Glasproben die gleiche lineare Zunahme des Dämpfungsfaktors  $Q^{-1}$  mit Erniedrigung der Anregungsfrequenz und Erhöhung der Temperatur festzustellen. Somit kann gesagt werden, daß  $Q^{-1}$  bei diesen Temperaturen und Anregungsfrequenzen unabhängig vom Kristallgehalt ist. Die gemessenen Werte von  $Q^{-1}$  liegen in einem Bereich von  $1 - 0,001$ . Diese lineare Zunahme bleibt bis hin zu einer Temperatur von  $456^{\circ}\text{C}$  bei Glas 0 und  $470^{\circ}\text{C}$  bei Glas 5 erhalten. Erst dann zeigt sich in einem Anregungsfrequenzbereich von  $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  Hz eine leichte Änderung von  $Q^{-1}$  mit steigendem Kristallgehalt. Bedingt durch die Schranken, daß nicht bei höheren Temperaturen als  $470^{\circ}\text{C}$  gemessen werden darf und daß die minimale Anregungsfrequenz der Torsionsmaschine bei  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz liegt, kann diese Änderung in  $Q^{-1}$  nicht weiter untersucht werden.

Der in der Seismologie interessante Bereich, welcher bei  $Q^{-1} < 0,01 - 0,001$  liegt, konnte bei diesen Experimenten nicht erreicht werden, da die technischen Voraussetzungen der Torsionsmaschine nur eine genaue Messung von  $Q^{-1} \approx 0,01$  erlauben. Vorliegende Meßdaten, die ein kleineres  $Q^{-1}$  als 0,01 aufweisen, streuen zu sehr und sind somit für eine verlässliche Aussage für die Seismologie unbrauchbar.

Mit Hilfe des Verfahrens der Masterkurven konnte gezeigt werden, daß sich die rheologischen Eigenschaften von Lithiumdisilikatglas nicht durch *einen* Maxwell-Körper beschreiben lassen sondern hierzu ein generalisierter Maxwell-Körper nötig ist.

Die voneinander unabhängigen Berechnungen der Aktivierungsenergie aus dem Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  und aus den Masterkurven zeigen innerhalb der Fehlerschranken keine Veränderung der gemessenen Werte der Aktivierungsenergie auf. Die Werte sind jedoch fast um die Hälfte kleiner als der in der Literatur angegebene Wert.

Es ist ein Verfahren entwickelt worden, welches unter gewissen Voraussetzungen mit Hilfe des Konzeptes der Masterkurven eine Bestimmung einer unbekanntes Viskosität eines viskoelastischen Materials bei der Temperatur  $\tilde{T}$  in Abhängigkeit des Kristallgehaltes ermöglicht.

Voraussetzung zur Bestimmung der unbekanntes Viskositäten bei unterschiedlichen Kristallgehalten ist es, daß zumindest *eine* Viskosität bei der Temperatur  $\tilde{T}$  und *ein* Kristallgehalt bekannt sind und daß sich die Form des Spektrums des generalisierten Maxwell-Körpers, der das Glas beschreibt, bei einer Variation des Kristallgehaltes nicht verändert.

Des weiteren konnte gezeigt werden, daß die Einstein-Roscoe-Formel, welche die effektive Viskosität einer Flüssigkeit in Abhängigkeit der Kristallgeometrie und des Kristallgehaltes beschreibt (Landau and Lifschitz, 1971), auch auf die Lithiumdisilikatglasproben, welche einen unterschiedlichen Kristallgehalt jedoch weniger als 30% aufweisen, anwendbar ist.

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von Gesteinen hat in der Geowissenschaft und in der Wirtschaft einen festen Platz. So liefert sie auf dem Gebiet der Grundlagenforschung wie auch auf dem Gebiet der Allgemeinforschung wichtige Beiträge.

Dies liegt nicht zuletzt daran, daß die Untersuchungsmethoden immer hochauflösender werden und hierdurch immer genauere Ergebnisse liefern, sondern ebenfalls daran, daß die Geophysiker mit immer ausgeklügelteren Modellen Ereignisse berechnen können. Um zuverlässige Modelle zu entwickeln, ist es notwendig, die Prozesse im Erdinneren genau zu verstehen. Diese Prozesse hängen von vielen Faktoren ab (Temperatur, Viskosität, Dichte etc.). Von diesen Faktoren müssen eindeutige Abhängigkeiten untereinander und in Bezug auf andere physikalische Parameter durch experimentelle Messungen herausgefunden werden.

Einer dieser Faktoren ist der komplexe frequenz- und temperaturabhängige Schermodul  $G^*$ . Bei einem Torsionsexperiment läßt sich dieser bestimmen nach Gleichung<sup>1</sup>

$$G^*(\omega) = \frac{32lT^*(\omega)}{\pi d^4\varphi^*(\omega)}$$

---

<sup>1</sup> $\omega$  Kreisfrequenz,  $l$  Länge eines Zylinders,  $T^*$  oszillierende Anregung,  $d$  Durchmesser des Zylinders und  $\varphi^*$  Verformungswinkel

In der Geophysik spielt die Rheologie von Silikaten eine wichtige Rolle, da ca. 87 % der Gesteine der Erdkruste und wahrscheinlich der ganze obere Erdmantel aus Silikaten besteht (Berckhemer, 1990). In dieser Diplomarbeit werden die rheologischen Eigenschaften von Silikatglas mit unterschiedlichem Kristallgehalt bei normalem atmosphärischen Druck mit Hilfe von Torsionsversuchen untersucht; dabei werden die Anregungsfrequenz der Torsion, die Temperatur und der Kristallgehalt der Proben variiert.

Die Untersuchung an Silikatschmelzen / -glas, welches in der Natur vorkommt, birgt das Problem, daß bei der Kristallisation mindestens zwei Prozesse gleichzeitig ablaufen. Zum einen bilden sich Kristalle in der Schmelze, was zu einer Erhöhung der Viskosität führt, gleichzeitig kommt es zu einer chemischen Veränderung der Schmelze. Durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schmelze kann die Viskosität der Schmelze erniedrigt werden. Somit ist es nicht möglich, den Einfluß der Kristalle auf die Viskosität isoliert zu betrachten.

Bei technischen Gläsern hingegen sind Schmelzsysteme bekannt, bei welchen eine Kristallisation erreicht werden kann, ohne daß sich die chemische Zusammensetzung der Ausgangschmelze verändert und so der Einfluß des Kristallgehaltes auf die Viskosität untersucht werden kann.

Somit haben wir uns für ein technisches Silikatglas entschieden, das keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung bei der Kristallisation aufweist. Wir haben ein  $Li_2O\ 2SiO_2$ -Glas gewählt, das in der Glaswissenschaft gut erforscht ist. Dies hat den Vorteil, daß z.B. der zeitliche Ablauf des Kristallwachstums bekannt ist. Hierdurch ist eine gesteuerte Kristallisation (Entglasung) durchführbar, die es einem ermöglicht, gezielt einen unterschiedlichen Kristallgehalt in der Glasprobe zu produzieren.

Die rheologischen Eigenschaften dieses Silikatglases sollen an Hand von Torsionsexperimenten in Abhängigkeit des Kristallgehaltes, der Anregungsfrequenz und der Temperatur bestimmt werden. Hierbei wird der Schwerpunkt auf die viskoelastischen Eigenschaften des komplexen Schermoduls  $G^*$ , des Dämpfungsfaktors  $Q^{-1}$  und der komplexen Viskosität  $\eta^*$  gelegt. Außerdem soll die Aktivierungsenergie  $E_a$  einer Diffusion ermittelt werden.

Weiterhin soll die Frage geklärt werden, ob das Glas durch einen Maxwell-Körper beschrieben werden kann.

Des weiteren konnte gezeigt werden, daß die Einstein-Roscoe-Formel, welche die effektive Viskosität einer Flüssigkeit in Abhängigkeit der Kristallgeometrie und des Kristallgehaltes beschreibt (Landau and Lifschitz, 1971), auch auf die Lithiumdisilikatglasproben, welche



einen unterschiedlichen Kristallgehalt jedoch weniger als 30% aufweisen, anwendbar ist.

Ein weiterer Punkt dieser Arbeit ist es zu untersuchen, ob die Einstein-Roscoe-Formel, welche die effektive Viskosität einer Flüssigkeit in Abhängigkeit der Kristallgeometrie und des Kristallgehaltes beschreibt, auch auf die Lithiumdisilikatglasproben anwendbar ist.

Diese Grundlagenforschung soll zum Verständnis des Einflusses von Kristallen auf Silikatschmelzen beitragen, um hierdurch besser komplexe Vorgänge, bei denen der Schermodul, die Viskosität und der Kristallgehalt eine Rolle spielen, zu verstehen und wenn möglich, durch theoretische Gleichungen vorherzusagen.

Die Ergebnisse der Untersuchung können in breiten Gebieten der Geowissenschaft oder der Wirtschaft genutzt werden. Vor allem in solchen, in denen der Übergang von einer viskosen Schmelze zu einem viskoelastischen Material von Bedeutung ist. Hier eine kleine Auswahl der in Frage kommenden Gebiete

### **Geodynamik**

Bei Magma-, Lava- und Glasströmen treten beim Erstarren Übergänge von viskosem Verhalten zu viskoelastischem Verhalten auf. Diese Übergänge werden mitunter vom Kristallgehalt der Ströme beeinflusst.

Beim Durchdringen von S- und P-Wellen einer Magmakammer, die sich in einem Erstarrungsprozeß befindet, kann an Hand der Dämpfung der S- und P-Wellen auf das Stadium des Erstarrungsprozesses der Magmakammer geschlossen werden.

Beim Explosionsvulkanismus beeinflussen der Schermodul und die Viskosität die Dynamik der explodierenden Magma.

Die dynamischen Ursachen des vulkanischen Tremors dürften von den viskoelastischen Gegebenheiten bestimmt werden, welche an der Grenzschicht zwischen aufsteigender Magma und Förderkanal herrschen.

### **Seismologie**

Die Ausbreitung und Dämpfung der S- und P-Wellen hängen von der Viskosität des durchdringenden Materials ab. Ein Indikator für die Dämpfung in viskoelastischen Materialien ist der Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$ .

**Glasindustrie**

Beim Herstellungs- und Verarbeitungsprozeß von Glasschmelzen mit Kristallen treten Konvektionsströme auf. Das Verhalten dieser Konvektionsströme hängt stark vom Kristallgehalt der Glasschmelze ab. Somit spielen bei der Optimierung des Herstellungs- bzw. Verarbeitungsprozesses die rheologischen Eigenschaften einer Glasschmelze eine große Rolle.

Bevor die Ergebnisse der Untersuchung aufgezeigt und diskutiert werden, erfolgt eine Einführung in die physikalischen Zusammenhänge. Außerdem wird näher auf den Prozeß der Glasprobenherstellung und des Keim- und Kristallwachstums eingegangen.

# Kapitel 2

## Allgemeine Betrachtungen

### 2.1 Der komplexe Schermodul $G^*$ und die komplexe Nachgiebigkeit $J^*$ eines viskoelastischen Körpers bei oszillierender Anregung

Die allgemeine Betrachtung der physikalischen Zusammenhänge stammt aus Findley et al. (1989).

Wirkt auf einen viskoelastischen Körper eine oszillierende Scherkraft  $F(t)$  mit konstanter Amplitude  $F_0$  der Form

$$F(t) = F_0 \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

mit  $\omega$  als Kreisfrequenz ( $\omega = 2\pi f$ ) ein, so wird sich nach dem Einschwingvorgang in dem Körper eine Scherspannung  $\sigma$  der Form

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (2.2)$$

einstellen mit  $\sigma_0$  als Scherspannungsamplitude und derselben Anregungsfrequenz  $\omega$ , mit der die antreibende Scherkraft  $F$  anregt.

Mit Hilfe der Eulerschen Beziehung

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t) \quad (2.3)$$

mit  $i = \sqrt{-1}$  kann die Scherspannung  $\sigma$  geschrieben werden als

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.4)$$

Handelt es sich bei dem Körper um ein lineares, viskoelastisches Material, so wird die Scherdehnung  $\epsilon$  mit derselben Frequenz wie der Anregungsfrequenz  $\omega$  schwingen, aber um eine Phase  $\phi$  verschoben (Abb. 2.1).

$$\epsilon = \epsilon_0 \cos[\omega t - \phi(\omega)] \quad (2.5)$$

oder

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{i[\omega t - \phi(\omega)]} \quad (2.6)$$

mit  $\epsilon_0$  als Amplitude der Scherdehnung.

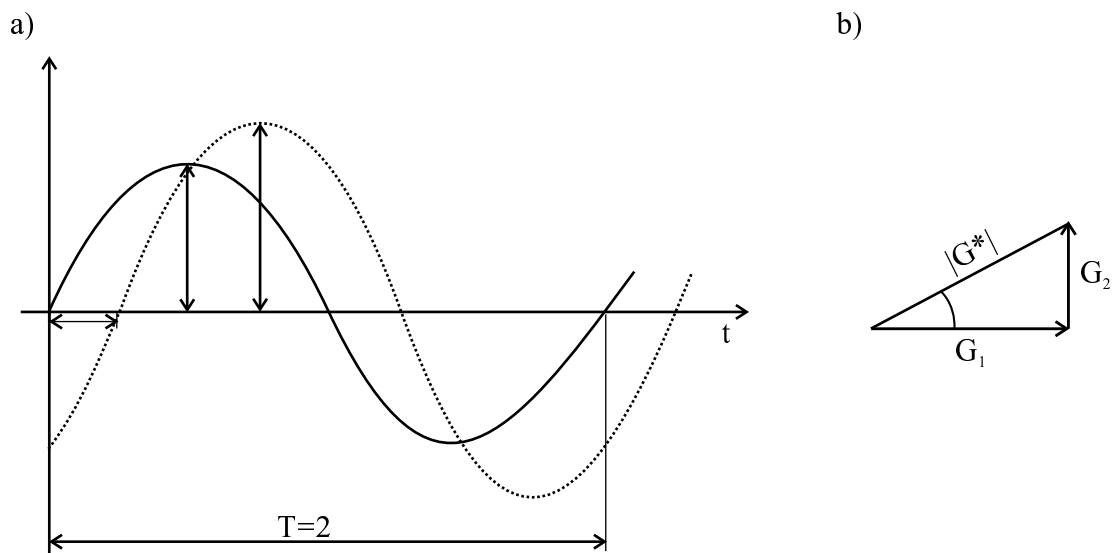


Abbildung 2.1: Spannungs- und Dehnungsverlauf sowie Phasenverschiebung bei sinusförmiger Anregung (Findley et al., 1989)

Die Phasenverschiebung  $\phi$  ist eine Funktion der inneren Reibung = Dämpfung  $Q^{-1}$  des Körpers (s. Kap. 2.4).

Für einen ideal elastischen Körper ist die Scherdehnung  $\epsilon$  in Phase mit der Scherspannung  $\sigma$  ( $\phi(\omega) = 0$ ); bei einem ideal viskosen Körper ist sie um  $\pi/2$  verschoben. Bei kleinen Scherspannungen und viskoelastischen Materialien sind der Quotient  $\epsilon_0/\sigma_0$  und die Phase  $\phi(\omega)$  spezifische Materialparameter, die nur von der benutzten Kreisfrequenz  $\omega$  abhängen.

Für die weitere Betrachtung der Scherdehnung  $\epsilon$  ist folgende Umformung sinnvoll

$$\epsilon = (\epsilon_0 e^{-i\phi(\omega)}) e^{i\omega t} = \epsilon^* e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

wobei

$$\epsilon^* = \epsilon_0 e^{-i\phi(\omega)} = \epsilon_0 [\cos\{\phi(\omega)\} - i \sin\{\phi(\omega)\}] \quad (2.8)$$

die komplexe Scherdehnungsamplitude ist.

Bildet man den Quotienten aus  $\epsilon^*/\sigma_0$ , so erhält man die komplexe Nachgiebigkeit  $J^*$

$$J^*(\omega) \equiv \frac{\epsilon^*}{\sigma_0} = |J^*(\omega)| e^{-i\phi(\omega)} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (2.9)$$

mit  $|J^*(\omega)| = \epsilon_0/\sigma_0$ ,  $J_1(\omega) \equiv \text{Re}(\epsilon^*)/\sigma_0$  als Realteil und  $J_2(\omega) \equiv \text{Im}(\epsilon^*)/\sigma_0$  als Imaginärteil von  $J^*$ .

Die Bildung des Betrages von  $J^*$  ergibt

$$|J^*(\omega)|^2 = J_1(\omega)^2 + J_2(\omega)^2 \quad (2.10)$$

mit der Phasenverschiebung  $\phi(\omega)$

$$\tan[\phi(\omega)] = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)} \quad (2.11)$$

Wird anstatt einer oszillierenden Scherspannung  $\sigma$  eine oszillierende Scherdehnung  $\epsilon$  der Form

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2.12)$$

an den Körper angelegt, so wird die resultierende Scherspannung  $\sigma$  mit derselben Frequenz wie der Anregungsfrequenz  $\omega$  schwingen, aber um eine Phase  $\phi(\omega)$  verschoben sein

$$\sigma = \sigma_0 \cos[\omega t + \phi(\omega)] \quad (2.13)$$

oder

$$\sigma = \sigma_0 e^{i[\omega t + \phi(\omega)]} = \sigma^* e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

mit  $\sigma_0$  als Amplitude der Scherspannung und  $\sigma^*$  der komplexen Scherspannungsamplitude. Mit den gleichen Überlegungen wie oben kann der komplexe Schermodul  $G^*$  definiert werden

$$G^*(\omega) \equiv \frac{\sigma^*}{\epsilon_0} = |G^*(\omega)| e^{i\phi(\omega)} = G_1(\omega) + iG_2(\omega) \quad (2.15)$$

mit  $|G^*(\omega)| = \sigma_0/\epsilon_0$ ,  $G_1(\omega) \equiv \text{Re}(\sigma^*)/\epsilon_0$  als Realteil und  $G_2(\omega) \equiv \text{Im}(\sigma^*)/\epsilon_0$  als Imaginärteil von  $G^*$ .

Nach Bildung des Betrages von  $G^*$  erhält man

$$|G^*(\omega)|^2 = G_1(\omega)^2 + G_2(\omega)^2 \quad (2.16)$$

mit der Phasenverschiebung  $\phi(\omega)$

$$\tan[\phi(\omega)] = \frac{G_2(\omega)}{G_1(\omega)} \quad (2.17)$$

Es ergibt sich aus dem Vergleich der Gleichungen 2.9 und 2.15, daß  $G^*(\omega)$  und  $J^*(\omega)$  sich reziprok zu einander verhalten

$$G^*(\omega)J^*(\omega) = 1 \quad (2.18)$$

oder

$$|G^*(\omega)| = |J^*(\omega)|^{-1} \quad (2.19)$$

Aus dem Vergleich der Phasenverschiebung  $\phi(\omega)$  ergibt sich

$$\frac{G_2(\omega)}{G_1(\omega)} = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)} \quad (2.20)$$

Zu dieser Gleichung ist anzumerken, daß lediglich die Verhältnisse der Größen gleich sind, nicht aber ihre Werte selbst ( $J_1 \neq G_1$  und  $J_2 \neq G_2$ ).

Weiterhin besteht folgender Zusammenhang zwischen dem komplexen Schermodul  $G^*$  und der komplexen Viskosität  $\eta^*$

$$\eta^*(\omega) = \frac{\text{komplexe Spannung}}{\text{komplexe Dehnungsrate}} = \frac{\sigma_0 e^{i[\omega t + \phi(\omega)]}}{i\omega \epsilon_0 e^{i\omega t}} = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta_1(\omega) - i\eta_2(\omega) \quad (2.21)$$

mit  $\eta_1(\omega) = \frac{G_2}{\omega}$  und  $\eta_2(\omega) = \frac{G_1}{\omega}$  (Marin, 1998).

## 2.2 Der komplexe Schermodul $G^*$ eines Maxwell Körpers mit viskoelastischen Randbedingungen

Die physikalischen Zusammenhänge sowie die Zeichnungen stammen aus Findley et al. (1989).

In heterogenen Materialien sind die Spannungs-Dehnungsbeziehungen kompliziert. Um das Reaktionsverhalten von heterogenen Materialien zu untersuchen, wird versucht, diese mit möglichst einfachen physikalischen Körpern zu approximieren. Um viskoelastisches Verhalten zu simulieren, sind mindestens eine Feder ("spring") und ein viskoser Körper ("dashpot") nötig. Diese beiden Elemente können auf zwei verschiedene Arten miteinander verknüpft werden - zum einen durch eine Reihenschaltung, welche den Maxwell Körper ergibt und zum anderen durch eine Parallelschaltung, welche den Kelvin Körper ergibt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird nur auf den Maxwell Körper näher eingegangen.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Informationen über den Kelvin Körper und weitere Kombinationsmöglichkeiten siehe Findley et al. (1989).

### 2.2.1 Definition des Maxwell Körpers

Ein Maxwell Körper besteht aus einer Hintereinanderschaltung von einer Feder (“spring”) und einem viskosen Körper (“dashpot”).

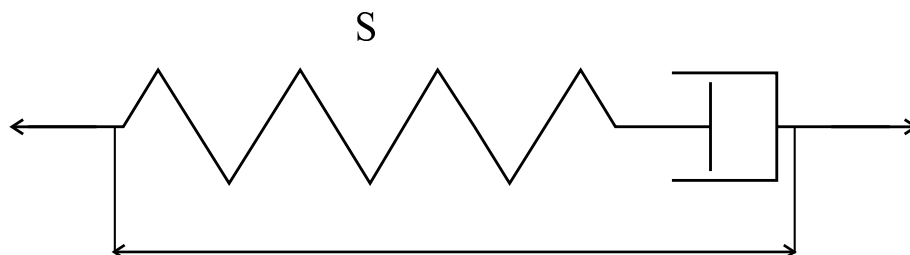


Abbildung 2.2: Schematische Zeichnung eines Maxwell Körpers  
 $S$  Federkonstante,  $\eta$  Viskosität,  $\epsilon$  Dehnung und  $\sigma$  angelegte Spannung

Die Spannungs-Dehnungsbeziehung eines Maxwell-Körpers ist gegeben durch

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{M} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma \quad (2.22)$$

wobei  $M$  eine elastische Konstante ist. In diesem Fall ist  $M$  die Federkonstante  $S$ .

Die Lösung dieser Differentialgleichung für ein Relaxationsexperiment mit den Anfangsbedingungen  $\epsilon = 0$  für  $t < 0$  und  $\epsilon = \epsilon_0 = \text{const.}$  für  $t \geq 0$  ist

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{St}{\eta}} = M \epsilon_0 e^{-\frac{St}{\eta}} \quad (2.23)$$

### 2.2.2 Der komplexe Schermodul $G^*$ eines Maxwell Körpers bei oszillierender Anregung

Für den Maxwell Körper gilt

$$\eta \frac{d\epsilon}{dt} = \sigma + \frac{\eta}{M} \frac{d\sigma}{dt} \quad (2.24)$$

Einsetzen von  $\epsilon = \epsilon_0 e^{i\omega t}$  und  $\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \phi)}$  ergibt <sup>2</sup>

<sup>2</sup>Dieser Ansatz ist in 2.1 beschrieben



$$\sigma_0 e^{i\phi} \left(1 + \frac{i\omega\eta}{M}\right) = \sigma^* \left(1 + \frac{i\omega\eta}{M}\right) = i\omega\epsilon_0\eta \quad (2.25)$$

Mit der Definition 2.15 von  $G^*(\omega)$  folgt

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\epsilon_0} = \frac{i\omega\eta}{\left(1 + \frac{i\omega\eta}{M}\right)} = \frac{\frac{\omega^2\eta^2}{M}}{\left(1 + \frac{\omega^2\eta^2}{M^2}\right)} + i \frac{\omega\eta}{\left(1 + \frac{\omega^2\eta^2}{M^2}\right)} \quad (2.26)$$

Der Betrag von  $G^*(\omega)$  ist

$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} = \omega\eta \left(1 + \frac{\omega^2\eta^2}{M^2}\right)^{-0.5} \quad (2.27)$$

und der Tangens der Phasenverschiebung  $\phi(\omega)$  ist

$$\tan\phi(\omega) = \frac{G_2(\omega)}{G_1(\omega)} = \frac{M}{\omega\eta} \quad (2.28)$$

Eine weitere charakteristische Größe für einen Maxwell Körper ist die Relaxationszeit

$$\tau_R = \frac{\eta}{M} \quad (2.29)$$

Sie ist definiert als die Zeit, die benötigt wird, um von einer gegebenen Spannung auf deren  $e$ -ten Teil bei einem Relaxationsexperiment abzufallen.

Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf von  $|G^*(\omega)|$  und  $\log(\tan\{\phi(\omega)\})$  eines Maxwell Körpers bei oszillierender Anregung in einem Frequenzbereich von  $10^{-6} < \omega < 10^4$  Hz und zwei verschiedenen Viskositäten  $\eta_1$  und  $\eta_2$  des “dashpot”. Zu erkennen ist eine Verschiebung der  $|G^*(\omega)|$ - und  $\log(\tan\{\phi(\omega)\})$ -Kurven nach links bei Zunahme der Viskosität. Weiterhin verhält sich ein Maxwell Körper bei kleinen Anregungsfrequenzen wie ein viskoser Körper.  $|G^*(\omega)|$  geht gegen 0 und  $\phi(\omega)$  gegen  $\frac{\pi}{2}$ . Bei hohen Anregungsfrequenzen verhält er sich wie ein elastischer Körper.  $|G^*(\omega)|$  konvergiert gegen die elastische Konstante  $M$ , während  $\phi(\omega)$  gegen 0 geht. Der Wechsel zwischen diesen beiden Extremfällen erfolgt stetig, somit ist der Maxwell Körper bei mittleren Anregungsfrequenzen als ein viskoelastischer Körper zu betrachten, der eine Phasenverschiebung von  $\phi(\omega) \approx \frac{\pi}{4}$  hat.

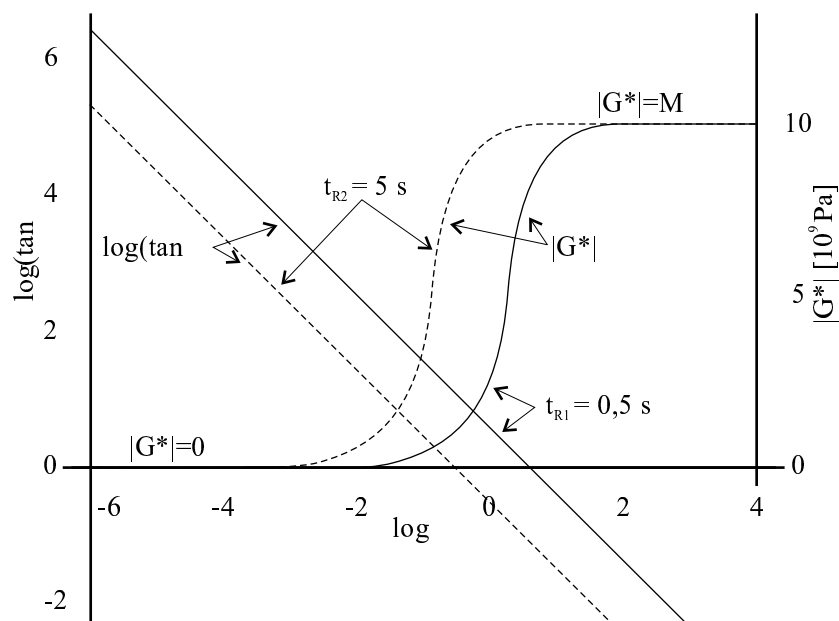


Abbildung 2.3: Maxwell Körper unter oszillierender Anregung  
 Elastische Konstante  $M = 10^{10}$  Pa, Viskosität des “dashpot”  $\eta_1 = 5 \cdot 10^9$  Pa s  
 (durchgezogene Linie) und  $\eta_2 = 5 \cdot 10^{10}$  Pa s (gestrichelte Linie).  $t_{R1}$  und  $t_{R2}$   
 Relaxationszeiten der einzelnen Maxwell Körper (Findley et al., 1989)

Trägt man den Tangens der Phasenverschiebung  $\tan\phi(\omega)$  logarithmisch gegen die logarithmische Anregungsfrequenz auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung  $-1$ . Der Betrag dieser Steigung ist die Konstante  $\alpha$ , welche im Abschnitt 2.4 verwendet wird. Der Betrag der Steigung ist  $\alpha = 1$ . Dieses  $\alpha$  gilt nur, wenn *ein* Maxwell Körper im Verteilungsspektrum vorkommt. Sobald mehrere Maxwell Körper mit verschiedenen Relaxationszeiten auftreten, wird  $\alpha < 1$ . Das Verteilungsspektrum, welches z.B. vorliegen könnte bei einem  $\alpha = 0,5$  zeigt Müller (1983) auf.

## 2.3 Der komplexe Schermodul $G^*$ in einem Torsionsexperiment mit elastischen Randbedingungen

### 2.3.1 Vorbetrachtung: Der Schermodul $G$ in einem Torsionsexperiment mit elastischen Randbedingungen

Dieses Unterkapitel stammt aus Vogel (1995).

Bei einer Torsion kann aus dem Drehmoment  $\Gamma$  und dem dazugehörigen Verformungswinkel  $\varphi$  auf den Schermodul  $G$  geschlossen werden.

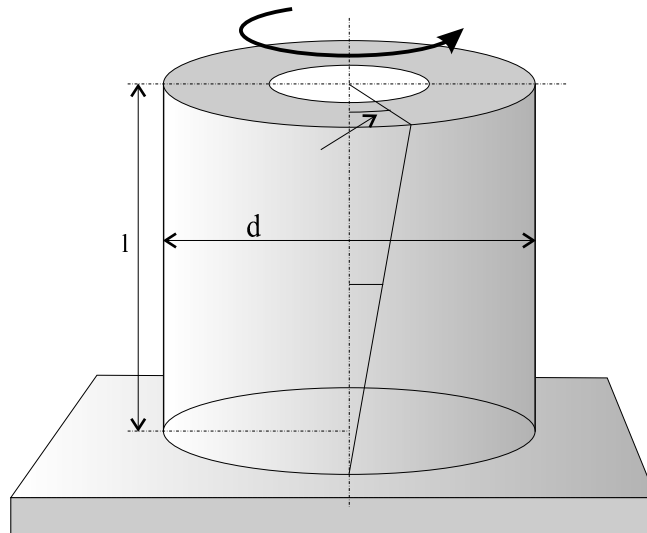


Abbildung 2.4: Grundprinzip einer Torsion

$d = 2R$  Durchmesser des Zylinders,  $\Gamma$  Drehmoment,  $\varphi$  Verformungswinkel,  $\alpha$  Scherwinkel und  $l$  Länge des Zylinders

Folgender Zusammenhang besteht zwischen dem Drehmoment  $\Gamma$ , dem Verformungswinkel  $\varphi$  und dem Schermodul  $G$ :

Man denke sich einen Zylinder, der von einem oszillierenden Drehmoment  $\Gamma$  um den Winkel  $\varphi$  verdreht wird. Unterteilt man jetzt den Zylinder in viele Hohlzylinder, so gilt, daß der jeweilige Hohlzylinder um den Winkel  $\alpha = r\varphi/l$  verschert ist. Die hierzu benötigte Scherkraft  $dF$  ist

$$dF = \text{Spannung} \cdot \text{Querschnitt} = 2\pi\tau dr \quad (2.30)$$

Dies ergibt ein Drehmoment  $d\Gamma$  von

$$d\Gamma = dF r = r \tau dr r 2\pi \quad (2.31)$$

Ein Übergang zu infinitesimalen Hohlzylindern und einer anschließenden Integration über den gesamten Radius  $R$  des Zylinders ergibt ein Gesamtdrehmoment  $\Gamma$  von

$$\Gamma = \int_0^R 2\pi \tau r^2 dr = \int_0^R \frac{2\pi G \varphi}{l} r^3 dr = \frac{\pi G \varphi}{2l} R^4 \quad (2.32)$$

oder aufgelöst nach  $G$

$$G = \frac{2l\Gamma}{\pi R^4 \varphi} = \frac{32l\Gamma}{\pi d^4 \varphi} \quad (2.33)$$

mit  $d = 2R$ .

### 2.3.2 Der komplexe Schermodul $G^*$ in einem Torsionexperiment mit viskoelastischen Randbedingungen.

Im vorherigen Abschnitt wurde der Schermodul  $G$  für einen elastischen Körper betrachtet. Bei solch einem Körper ist die Spannung proportional der Dehnung

$$\sigma \sim \epsilon \quad (2.34)$$

Betrachtet man hingegen einen viskoelastischen Körper, so ist die Spannung proportional der Dehnung und der Dehnungsrate (Kelvin-Körper)

$$\sigma = G\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.35)$$

Eine oszillierende Anregung der Form

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.36)$$

in die Spannungs-Dehnungsbeziehung 2.35 eines viskoelastischen Körpers eingesetzt ergibt

$$\epsilon_0 e^{i\phi(\omega)} (G + i\eta\omega) = \epsilon_0 G^*(\omega) = \sigma_0 \quad (2.37)$$

mit  $M = G$  Schermodul,  $\eta$  Viskosität und  $G^*$  komplexem Schermodul.

Macht man dieselben Betrachtungen wie in Kap. 2.3, ergibt sich bei einem Torsionsexperiment mit einem Zylinder für den komplexen Schermodul  $G^*(\omega)$

$$G^*(\omega) = \frac{2l\Gamma^*(\omega)}{\pi R^4 \varphi^*(\omega)} = \frac{32l\Gamma_0}{\pi d^4 \varphi_0 e^{i\phi(\omega)}} \quad (2.38)$$

mit  $\Gamma^*(\omega) = \Gamma_0 e^{i\omega t}$  und  $\varphi^*(\omega) = \varphi_0 e^{i(\omega t + \phi(\omega))}$

## 2.4 Der Dämpfungsfaktor $Q^{-1}$

Der Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  gibt die innere Reibung in einem Medium an. Er kann aus der Phasenverschiebung  $\phi(\omega)$  bei einem Torsionsexperiment bestimmt werden (Berckhemer et al., 1982)

$$Q^{-1}(\omega) = \frac{1}{Q(\omega)} = \tan[\phi(\omega)] = \frac{G_2(\omega)}{G_1(\omega)} \quad (2.39)$$

Folgender Zusammenhang zwischen  $Q^{-1}$  und der Temperatur  $T$  besteht (Anderson and Minster, 1979)

$$Q^{-1}(\omega) = Q_0^{-1}(\omega\tau)^{-\alpha} = Q_0^{-1}(\omega\tau_0)^{-\alpha} e^{-\frac{\alpha E_a}{RT}} \quad (2.40)$$

mit den beiden Konstanten  $Q_0^{-1}$  und  $\alpha$ , der Aktivierungsenergie  $E_a$  für eine Diffusion,  $\tau$  einer charakteristischen Zeit,  $R$  Gaskonstanten,  $T$  Temperatur in Kelvin und  $\omega = 2\pi f$  einer Anregungsfrequenz.

Weiterhin gilt, daß  $\alpha$  für Gesteine in der Regel zwischen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  liegt (Anderson and Minster, 1979).

Gleichung 2.40 mit Gleichung 2.39 gleichgesetzt ergibt

$$\tan[\phi(\omega)] = Q_0^{-1}(\omega\tau_0)^{-\alpha} e^{-\frac{\alpha E_a}{RT}} \quad (2.41)$$

Dies logarithmiert ist

$$\log \{ \tan[\phi(\omega)] \} = \frac{-\alpha E_a}{RT} - \alpha \log \{ \omega \tau_0 \} + B \quad (2.42)$$

mit  $B = \log \{ Q_0^{-1} \}$ .

Es können durch Messung der Phasenverschiebung  $\phi$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und der Anregungsfrequenz  $\omega$  die Konstanten  $A < E_a$ ,  $B$  und  $\alpha$  bestimmt werden.<sup>3</sup> Hierzu sind drei unabhängige Meßreihen nötig. Mit Hilfe einer multilinenen Regression (Schmitter, 1997) können die Konstanten bestimmt werden. Die multilineare Regression ist eine erweiterte Version der linearen Regression. Bei der linearen Regression ist es möglich, die beste Ausgleichsgerade für eine Meßreihe zu finden, bei der die Meßdaten nur von einer Variablen abhängen. Die multilineare Regression hingegen macht es möglich, mehrdimensionale Regressionsaufgaben zu lösen, d.h. eine Ergebnisvariable  $y$  hängt von mehreren Variablen  $x_1, x_2, \dots, x_n$  ab. Als Lösung wird eine Hyperfläche im mehrdimensionalen Raum  $y, x_1, x_2, \dots, x_n$  angegeben, welche die Meßdaten bestmöglich approximiert. Diese Methode ist bei der Bestimmung von  $A$ ,  $B$  und  $\alpha$  angewandt worden. Das dazugehörige Perl-Skript ist im Anhang B.1 zu finden. Die Ergebnisse der Berechnungen werden in Kapitel 5 dargestellt und in Kapitel 6.1.1 diskutiert.

---

<sup>3</sup>Anzumerken ist, daß es sich um eine scheinbare Aktivierungsenergie  $A = \alpha E_a$  handelt, welche niedriger als die wirkliche ist (Anderson and Minster, 1979).

## 2.5 Kriechversuche (“Creep”)

Kriechversuche können zur Kontrolle der gemessenen Daten aus den Torsionsexperimenten herangezogen werden. Für Kriechversuche besteht zwischen der Dehnung  $\epsilon$  und der Spannung  $\sigma$  folgender Zusammenhang

$$\epsilon(t) = \sigma \left( \frac{1}{G_{unrel}} + pt^\alpha + \frac{t}{\eta_{rel}} \right) \quad (2.43)$$

mit  $G_{rel}$  und  $\eta_{rel}$  als Parameter des zugrundeliegenden Maxwell-Körpers und  $\alpha$  und  $p$  als materialabhängige Konstanten (Bagdassarov et al., 2000). Dieses  $\alpha$  ist dasselbe wie bei  $Q^{-1}$  (Kampfmann, 1980). Somit ist eine Kontrolle der Ergebnisse aus der multilinenaren Regression möglich. Mit der Torsionsmaschine ist versucht worden, Kriechversuche durchzuführen. Wegen technischer Probleme mit der Torsionsmaschine konnten allerdings keine verwertbaren Ergebnisse gewonnen werden.

# Kapitel 3

## Glas

### 3.1 Was ist Glas?

Jede Person kann sich unter Glas etwas vorstellen. Man könnte Glas beschreiben als eine amorphe, feste und meist durchsichtige Substanz, welche leicht zerstört werden kann und die hauptsächlich aus Alkali- und Kalisilikaten besteht. Eine exakte physikalische Definition für Glas zu finden, ist hingegen sehr schwer. Folgende Definitionen können bei Scholze (1988) gefunden werden:

ASTM      “Glas is a rigid product of fusion which has been cooled for a rigid condition without crystallization” (1945) <sup>1</sup>

DIN1259    “Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt.” (1986)

Simon:     “Im physikochemischen Sinne ist Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit”

Die wichtigsten Merkmale dieser drei Definitionen sind, daß es sich bei Glas um eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit handelt, die im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt ist.

---

<sup>1</sup>American Society for Testing Materials



Was bedeutet das?

An Hand der Betrachtung des Erstarrungsvorganges einer Flüssigkeit kann dies erläutert werden.

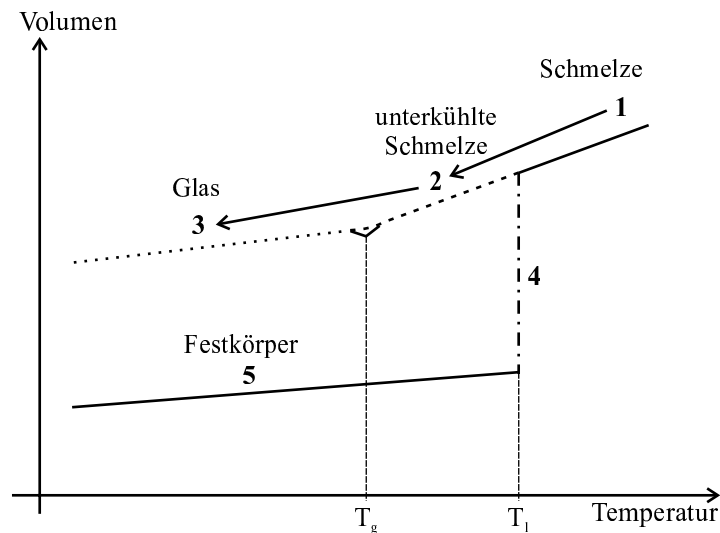


Abbildung 3.1: Volumenkontraktion einer Schmelze bei einer Abkühlung  
 $T_l$  : Liquidustemperatur,  $T_g$  : Transformationstemperatur, bei der das Glas eine Viskosität von  $10^{12}$  Pa s aufweist (Scholze, 1988)

Abbildung 3.1 zeigt die Volumenänderung einer abkühlenden Schmelze. Der Abkühlungsprozess kann in verschiedene Bereiche unterteilt werden.

- 1 Bereich oberhalb der Liquidustemperatur  $T_l$
- 2 Zone der unterkühlten Schmelze
- 3 Bereich der eingefrorenen Schmelze - "Glasbereich"
- 4 Kristallisationsbereich
- 5 Festkörperbereich

Betrachtet man einen normalen Abkühlprozess einer Schmelze, so liegt das gesamte Gemenge oberhalb der Liquidustemperatur  $T_l$  als Schmelze vor (1). Wird die Schmelze jetzt abgekühlt, tritt eine Volumenkontraktion auf. Diese Kontraktion läuft weitestgehend linear ab. Erreicht die Schmelze  $T_l$ , tritt Kristallisation ein (4). Die durch die Abkühlung freiwerdende Energie wird zum Aufbau des Kristallgitters genutzt (Abb. 3.2), weshalb an diesem

Punkt die Temperatur konstant bleibt. Erst nach der vollständigen Auskristallisierung kühlt sich die Schmelze weiter ab. In der Regel tritt bei einer Kristallisation eine Volumenabnahme ein (Ausnahme Wasser). Ist die Schmelze auskristallisiert, hat der Festkörper folglich ein wesentlich kleineres Volumen als die vorherige Schmelze. Wird der Festkörper weiter abgekühlt, zieht er sich noch mehr zusammen (5). Diese Kontraktion ist wesentlich schwächer als bei der Schmelze (Vergleiche die Steigungen oberhalb und unterhalb von  $T_i$ ).

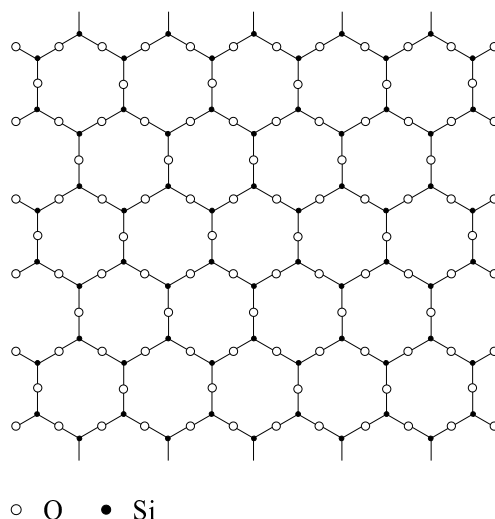


Abbildung 3.2: Ebene Darstellung eines  $SiO_2$ -Kristallgitters

Die vierten Valenzen der Si ragen nach oben oder unten aus der Zeichnungsebene heraus (Scholze, 1988)

Bei Glas hingegen tritt keine Kristallisation bei  $T_i$  ein, folglich kühlt sich die Schmelze weiter ab (2). Die Abkühlung zieht einen Strukturwandel in der Schmelze nach sich. Waren in der Schmelze die einzelnen Bauelemente noch völlig ungeordnet, so tritt jetzt eine mit abnehmender Temperatur immer stärker werdende Strukturierung der einzelnen Bauelemente ein, jedoch keine Kristallisation. Es bildet sich ein Netzwerk (Abb. 3.3) aus  $SiO_2$ -, Erdalkali- und Alkalieinheiten.

Ein Effekt dieses Zusammenschlusses ist die Zunahme der Viskosität. Die Temperatur, bei der die Viskosität (Abb. 3.4) auf  $10^{12}$  Pa s angestiegen ist, wird Transformationstemperatur  $T_g$  genannt. Ab diesem Zeitpunkt spricht man von einer eingefrorenen, unterkühlten Flüssigkeit, dem Glas. Für Glas kann keine genaue Schmelztemperatur angegeben werden sondern nur ein Schmelzbereich, der von  $T_g$  bis  $T_i$  reicht.

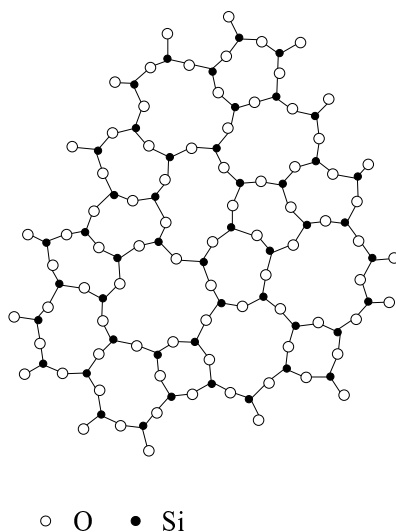


Abbildung 3.3: Ebene Darstellung eines  $SiO_2$ -Netzwerks  
Die vierten Valenzen der Si ragen nach oben oder unten aus der Zeichnungsebene heraus  
(Scholze, 1988)

## 3.2 Einbringen der Kristalle

Dieses Kapitel stammt aus Scholze (1988).

### 3.2.1 Keimbildung (KB)

Eine wichtige Voraussetzung, um Kristalle in einer Glasprobe wachsen zu lassen, ist das Vorhandensein von entsprechenden Keimen. Die Komponenten, welche die Keime aufbauen, müssen in richtiger Zahl und Lage vorhanden sein. In einer homogenen Schmelze ist dies eine Frage der Statistik. Um diesen Prozeß zu fassen, kann der Unterschied der freien Enthalpien<sup>2</sup>  $\Delta G$  zwischen der freien Enthalpie  $G_K$  eines Keimes und der freien Enthalpie  $G_S$  der Schmelze betrachtet werden.

$$\Delta G(r) = G_K - G_S \quad (3.1)$$

$\Delta G$  kann auch als die Differenz der freien Enthalpien pro Einheitsvolumen  $\Delta G_v$  zwischen Schmelze und Kristall und der zwischen beiden bestehenden freien Grenzflächenenthalpie

<sup>2</sup>Aus historischen Gründen steht hier  $G$ , dieses  $G$  ist nicht der Schermodul sondern steht für die Enthalpie

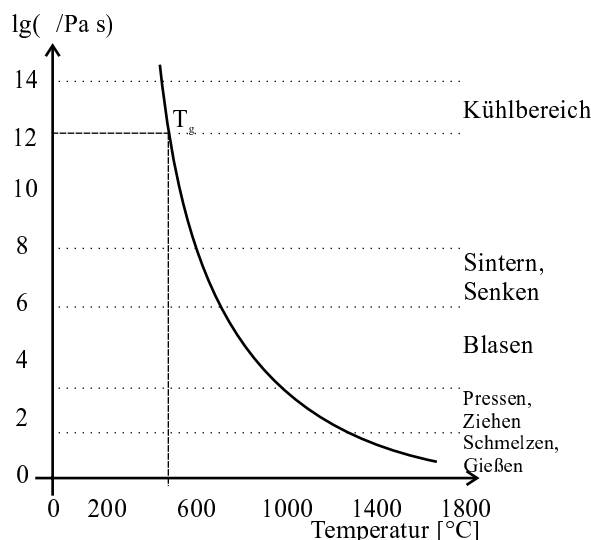


Abbildung 3.4: Schematischer Verlauf der Viskosität (Schott)

$\xi_G$  (Grenzflächenspannung) betrachtet werden. Bei einer kugelförmigen, kristallinen Anhäufung mit dem Radius  $r$  ergibt sich die freie Keimbildungsenthalpie zu

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \xi_G \quad (3.2)$$

Mit folgenden Näherungen kann  $\Delta G$  berechnet werden

$$\Delta G_v \approx \Delta H_{sv} \frac{\Delta T}{T_l} \approx \Delta H_{sv} \Delta T \frac{T}{T_l^2} \quad (3.3)$$

und

$$\xi = \frac{\beta \Delta H_s}{N_L^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}} \quad (3.4)$$

mit  $\Delta H_{sv}$  der Schmelzwärme pro Einheitsvolumen,  $\Delta H_s$  der Schmelzwärme und  $\Delta T = T - T_l$  mit  $T_l$  als der Liquidustemperatur des Glases,  $N_L = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  Loschmidtsche Zahl,  $V$  dem Molvolumen und  $\beta$  einer Konstanten, die bei Metallen 0,5 und bei binären Silikaten 0,45 beträgt (Scholze, 1988).

Mit  $\beta = 0,45$  wird Gleichung 3.2 zu

$$\Delta G(r) \approx \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta H_{sv} \frac{\Delta T}{T_l} + 1,8\pi r^2 \frac{\Delta H_s}{N_L^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}} \quad (3.5)$$

Mit den Werten aus Scholze (1988),  $\Delta H_s = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $V = 70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{sv} = \frac{\Delta H_s}{V} = 0,57 \text{ kJ cm}^{-3}$ ,  $T_i = 1200 \text{ K}$  und einer Unterkühlung von  $\Delta T = -500 \text{ K}$  ergibt sich folgender Verlauf der Keimbildungsenthalpie  $\Delta G(r)$  (Abb. 3.5)

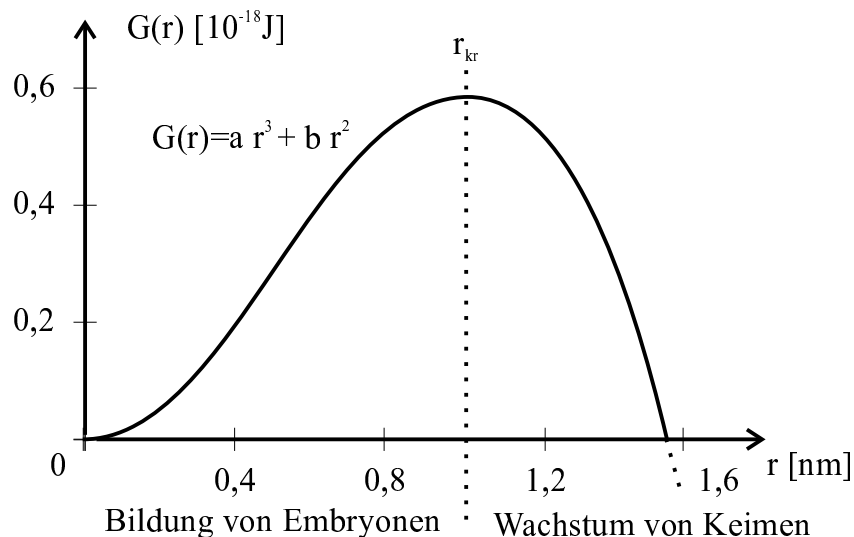


Abbildung 3.5: Freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G(r)$  in Abhängigkeit des Keimradiuses  $r$  nach Gleichung 3.5 (Scholze, 1988)

Zu erkennen ist ein Maximum, welches bei

$$r_{kr} = -\frac{2\xi}{\Delta G_v} \quad (3.6)$$

liegt und einen Maximalwert von  $\Delta G_{max}$  erreicht von

$$\Delta G_{max} = \frac{16}{3}\pi \frac{\xi^3}{\Delta G^2} \quad (3.7)$$

Ist der Radius der kristallinen Anhäufung  $r < r_{kr}$ , so zerfällt diese wieder, da hierdurch  $\Delta G$  minimiert wird. Erreicht allerdings der Radius einen Wert  $r \geq r_{kr}$ , so bleibt dieser Keim stabil, da dann bei einem Wachstum des Keimes ( $r$  nimmt zu) ebenfalls  $\Delta G$  minimiert wird (Abb. 3.5). Keime, die entstehen und wieder zerfallen, werden Embryonen genannt, während solche, die stabil bleiben, als Kristallisationskerne<sup>3</sup> bezeichnet werden.

Für die Keimbildungsgeschwindigkeit  $KB$  gibt Scholze (1988) folgende Gleichung an

<sup>3</sup>Im folgenden werden Kristallisationskerne als Keime bezeichnet.

$$KB = W \cdot F = c_K e^{\left[ \frac{-(E_D + \Delta G_{max})}{kT} \right]} \quad (3.8)$$

mit  $W = c_1 e^{\left( -\frac{\Delta G_{max}}{kT} \right)}$  der Boltzman-Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Keim mit einem Radius  $r \geq r_{kr}$  bildet ( $\Delta G_{max}$  Maximalwert der Keimbildungsarbeit,  $k$  Boltzmannkonstante,  $T$  Temperatur und  $c_1$  einer Konstanten),  $F = c_2 e^{\left( -\frac{E_D}{kT} \right)}$  der Eigendiffusion der Teilchen in einem Körper ( $E_D$  Aktivierungsenergie einer Diffusion und  $c_2$  einer Konstanten) und  $c_K = c_1 c_2$ .

### 3.2.2 Kristallwachstum (KW)

Scholze (1988) gibt für eine statistische Betrachtung des Auf- und Abbaus eines Kristalls (Kristallwachstum  $KW$ ) mit der freien Schmelzenthalpie  $\Delta G_s$  folgenden formalen Zusammenhang an

$$KW = \frac{fD}{v} \left[ 1 - e^{\left( -\frac{\Delta G_s}{RT} \right)} \right] \quad (3.9)$$

mit  $R$  Gaskonstante und  $T$  Temperatur.  $D$  ist die Diffusion der Teilchen, welche den Antransport dieser an den Keim bestimmt.  $f$  ist die Häufigkeit, mit der ein solches Teilchen im Kristallgitter (Gitterabstand  $v$ ) eingebaut wird.

Ein Dimensionsvergleich zeigt, daß sich  $KW$  nach Gleichung 3.9 als Länge pro Zeiteinheit ergibt, daß also  $KW$  die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit darstellt. (Scholze, 1988)

Wird  $\Delta G_s$  folgendermaßen angenähert

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s \approx \Delta H_s - T \frac{\Delta H_s}{T_l} = -\Delta H_s \frac{\Delta T}{T_l} \quad (3.10)$$

mit  $\Delta H_s$  Schmelzwärme,  $\Delta S_s$  Schmelzentropie und  $\Delta T = T - T_l$  mit  $T_l$  Liquidustemperatur des Glases, dann kann Gleichung 3.9 umgeschrieben werden zu

$$KW = \frac{c}{\eta} \left[ 1 - e^{\left( -\frac{\Delta H_s \Delta T}{RT_l} \right)} \right] \quad (3.11)$$

mit der neuen Konstanten  $c$  und der Viskosität  $\eta$  der Schmelze.

Aus den Gleichungen 3.8 und 3.11 für die Keimbildung und das Kristallwachstum lassen sich theoretische Zeiten für den Vorgang der Keimbildung und des Kristallwachstums berechnen. Da sich aber nicht alle Gläser nach diesen beiden Gleichungen verhalten, wählen wir Zeiten, die bei praktischen Untersuchungen von Brückner et al. (1993, 1998) und Brückner and Deubener (1997a,b) über die Keimbildung und das Kristallwachstum von  $Li_2O_2SiO_2$  – Glas ermittelt worden sind.

## 3.3 Herstellung und Verarbeitung der Glasproben

### 3.3.1 Herstellung der Glasproben

Die Aufgabe besteht darin, eine Glasprobenreihe herzustellen, in welcher der Volumenanteil der Kristalle in den einzelnen Glasproben variiert, alle Kristalle die gleiche Größe aufweisen und die Transformationstemperatur  $T_g$  im Arbeitsbereich der Torsionsmaschine liegt, denn dann sind Messungen des Schermoduls sowohl im elastischen ( $T \ll T_g$ ) wie auch im viskoelastischen ( $T < T_g$ ) und teilweise auch im viskosen Bereich ( $T \geq T_g$ ) des Glases möglich.

In einem Glassystem können sich nur dann Kristalle bilden, wenn Keime vorhanden sind. Dabei wird angenommen, daß aus je einem Keim ein Kristall entsteht. Die Keim- und Kristallwachstumsrate ist stark temperaturabhängig (s. Kap. 3.2.1 und Kap. 3.2.2). Die Abbildungen 3.6 a und 3.6 b zeigen zwei typische Verläufe.

Bei Abbildung 3.6 a überlappen sich die beiden Kurven der Keim- und Kristallwachstumsrate. Der Nachteil hierbei ist, daß im Überlappungsbereich zu jedem Zeitpunkt Keime entstehen und Kristalle an ihnen wachsen. Durch die hierdurch auftretenden unterschiedlichen Wachstumszeiten entstehen Kristalle unterschiedlicher Größe.

Überlappen sich diese beiden Bereiche hingegen nicht oder kaum (Abb. 3.6 b), so können im ersten Schritt Keime erzeugt werden und anschließend kann in einem zweiten Schritt ein Kristallwachstum ausgelöst werden. Infolgedessen werden alle Kristalle dieselbe Größe aufweisen.

Auf Empfehlung von Herrn Dr. J. Deubener, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für nichtmetallische Werkstoffe, TU Berlin, entscheiden wir uns für ein  $Li_2O_2SiO_2$  – Glas. In diesem Glas tritt eine Volumenkristallisation von  $Li_2Si_2O_5$  – Kristallen auf und die Keim- und Kristallwachstumskurven liegen in zwei sich kaum überlappenden Bereichen.

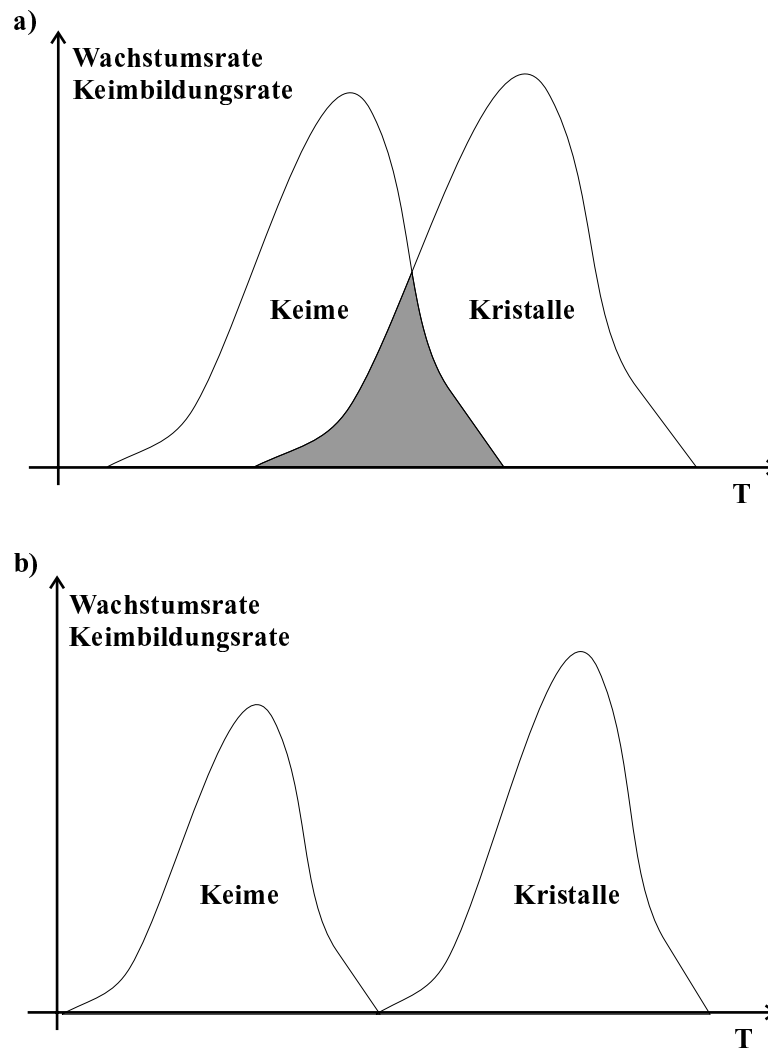


Abbildung 3.6: Typischer Wachstumsratenverlauf von Keimen und Kristallen

Weiterhin handelt es sich um ein in der Glaswissenschaft viel untersuchtes Glas und  $T_g$  von  $475^\circ\text{C}$  liegt im Arbeitsbereich der Torsionsmaschine.

Am Institut für nichtmetallische Werkstoffe der TU Berlin ist ein kristallfreier Glasblock unter Leitung von Dr. J. Deubener hergestellt worden. Mit einer wasserchemischen Analyse in der anorganischen Chemie der J.W. Goethe - Universität Frankfurt a. M. ist die stoffliche Zusammensetzung des Glasblocks bestimmt worden. (Tab. 3.1).

Um eine ausreichende Vermischung der  $\text{Li}_2\text{O}$ - und  $\text{SiO}_2$ -Komponenten zu erhalten, wurde bei der Herstellung des verwendeten Glasblocks ein dreifaches Crash-and-Remelt-Verfahren angewandt. Bei diesem Verfahren wird ein Glasgranulat aufgeschmolzen, abge-



$Li_2O$	$SiO_2$
30,3 Mol%	69,7 Mol%

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung des Glasblocks

kühlt, wieder zerstört (crash), neu vermengt und anschließend nochmals aufgeschmolzen (remelt). Es ist ein Standardverfahren der Glasindustrie zur Gewährleistung einer möglichst guten Vermischung der  $Li_2O$ - und  $SiO_2$ -Komponenten.

Dieser Glasblock wird nun am IMGF weiterverarbeitet. Mit Hilfe eines Diamanthohlbohrers (Bohrtyp: 10/8 mm Typ D R1/2, Bohrgerät: Flott SB16 Georg Schlitt) werden Proben aus dem Glasblock gebohrt. Anschließend wird den Proben an einer Drehbank (Typ: Weiler & Co.) die endgültige Form gegeben (Abb. 3.7).

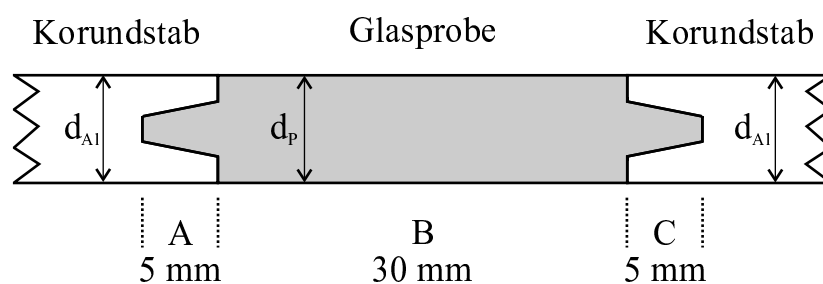


Abbildung 3.7: Schematische Abbildung der Glasprobe

Die Bereiche A und C dienen dem besseren Haftkontakt mit den Korundstäben, in welche sie hineinragen und gehen bei der Längenmessung der Probe nicht mit ein.

Aus dem Block sind insgesamt sieben Proben hergestellt worden, allerdings können nur vier davon für Versuchszwecke genutzt werden (Probe 0, 1, 3 und 5). Alle weiteren Angaben beziehen sich auf diese vier Proben. Die übrigen Proben (Probe 2, 4 und 6) sind schief ausgebohrt worden oder sind bei der Formgebung an der Drehbank beschädigt worden.

### 3.3.2 Züchten der $Li_2Si_2O_5$ -Kristalle in den Proben

In den einzelnen Proben werden unterschiedliche Volumenanteile von gleichgroßen  $Li_2Si_2O_5$ -Kristallen gezüchtet.

Aus der Information von Herrn Deubener, daß die Kristalle ein Längen-Beiten-Höhenverhältnis von  $a : b : c = 1,5 : 1 : 1$  haben, kann das Volumen eines Kristalles berechnet werden.

Hierdurch ist es möglich, die Anzahl an Kristallen zu bestimmen, welche benötigt wird, um ein bestimmtes Kristallgesamtvolumen zu erzeugen.

Die Größe der Kristallhalbachse soll  $a = 50 \mu\text{m}$  betragen. Dies bedeutet, daß das Volumen eines Kristalls

$$V_{\text{Kristall}} = \frac{4}{3}\pi abc = \frac{4}{6,75}\pi a^3 \approx 232710 \mu\text{m}^3 \quad (3.12)$$

beträgt. Weiterhin gilt, daß 10 % von  $1\text{mm}^3$  gleich  $10^8 \mu\text{m}^3$  sind. Somit ist die Anzahl der Kristalle für ein 10%iges Kristallgesamtvolumen in  $1\text{mm}^3$  gegeben durch

$$\text{Kristallanzahl}_{10\%} \approx \frac{10^8}{2,32 \cdot 10^5} \approx 431 \quad (3.13)$$

Für ein 20%iges Kristallgesamtvolumen muß das Doppelte an Kristallen vorhanden sein usw. Diese Anzahl an Kristallen ist gleich der Anzahl der Keime, die benötigt wird, da aus jeweils einem Keim ein Kristall entsteht.

Der Artikel von Brückner et al. (1993) ermöglicht die Berechnung von theoretischen Temperatur- und Verweilzeiten, um eine entsprechende Keimanzahl bzw. Kristallgröße zu züchten. Diese theoretischen Verweilzeiten sind in Tabelle 3.2 dargestellt, die entsprechenden Temperaturen sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Um die berechneten Zeiten zu testen, sind mit kleinen Testplättchen vorab Versuche gemacht worden. Diese Testplättchen haben eine Größe von 10mm x 10mm x 5mm. Wie in Kapitel 3.2.2 angemerkt hat sich herausgestellt, daß diese berechneten Zeiten unter realen Bedingungen versagen. So ergab sich z.B. bei einer berechneten Zeit für die KB von 283 min und einer Zeit von 132 min für das KW, welche eigentlich ein 35% Kristallgesamtvolumen erzeugen sollte, eine völlige Auskristallisation der Testproben.

Es folgte eine Phase des Experimentierens mit Testplättchen, in der die Temperatur und die Verweilzeiten variiert wurden. Ein systematisches Vorgehen, um die richtigen Temperaturen und Verweilzeiten zu finden, war nicht möglich, da das Glas unkontrolliert kristallisierte. Durch einen Zufall ist ein Temperatur- und Verweilzeitpaar entdeckt worden, bei dem ein Gesamtvolumen von ca. 10 % und  $28 \mu\text{m}$  großen Kristallen erzeugt worden ist. Da  $28 \mu\text{m}$  große Kristalle für das Torsionsexperiment ausreichen, haben wir uns für diese Größe der Kristalle entschieden. Somit war die Möglichkeit geschaffen, durch Erhöhung der KB-Zeit ein entsprechendes Kristallgesamtvolumen in der Probe zu erzeugen. In Tabelle 3.2 sind diese gefundenen realen Zeiten dargestellt.

Kristallgesamtvolumen	theo. Zeit KB	reale Zeit KB	theo. Zeit KW	reale Zeit KW
theo. ca. 10 %	58 min	240 min	180 min	180 min
theo ca. 20 %	116 min	300 min	180 min	180 min
theo ca. 50 %	283 min	420 min	130 min	180 min

Tabelle 3.2: Theoretische und reale Zeiten für die Keimbildung in den Testplättchen

Die Übereinstimmung zwischen der theoretischen Zeit und der realen Zeit bei dem KW der beiden ersten Kristallgesamtvolumen ist reiner Zufall, da für die theoretischen Zeiten eine Gesamtlänge des einzelnen Kristalls von  $a = 50 \mu\text{m}$  angenommen wurde, dieser Wert allerdings nicht in den Testplättchen erreicht wurde. Die Kristalle in den Testplättchen sind nur  $a = 28 \mu\text{m}$  groß.

Nach Abschluß der Testphase können die Versuche mit den einzelnen Glasproben gestartet werden. Für jede Glasprobe wird ein einzelner Durchgang in einem Hochtemperaturofen, in dem der Zeit- und der Temperaturablauf programmiert werden können, durchgeführt. Dieser Ofen ist freundlicherweise vom Institut für Kristallographie der J.W. Goethe - Universität Frankfurt bereitgestellt worden. Jeder einzelnen Glasprobe wird ein Kontrollglasplättchen beigelegt. Dieses Glasplättchen dient der Bestimmung des Kristallgehaltes in der fertigen Glasprobe. Nach Abschluß des Experimentes an der Torsionsmaschine wird das Glasplättchen als Vergleichsprobe herangezogen, um eventuelle Veränderungen an der Glasprobe nachzuweisen. Aus der Tabelle 3.3 sind die jeweiligen Verweilzeiten und Temperaturen der einzelnen Glasproben im Ofen zu entnehmen.

$t_0 - t_1$ : Langsames Aufheizen des Ofens bis kurz unter den Keimbildungsbereich, um ein Zerspringen der Glasprobe bedingt durch zu schnelles Aufheizen zu verhindern.

$t_1 - t_3$ : Schnelles Aufheizen in zwei Temperatursprüngen bis zur ausgewählten Keimbildungstemperatur  $T_n$ . Hierdurch wird der Keimbildungsbereich schnell durchfahren, was eine unerwünschte Bildung von frühzeitigen Keimen verhindern soll. Bei diesem Vorgang besteht eine potentielle Gefahr des Zerspringens der Glasprobe. Diese Gefahr wurde etwas abgeschwächt durch das Aufheizen in zwei Temperatursprüngen. Alle Glasproben überlebten diesen Temperatursprung unbeschadet.

Temp. [°C]	ZeitNr.	Zeit Glas 0	Zeit Glas 1	Zeit Glas 3	Zeit Glas 5
20	t0	-	0	0	0
169	t1	-	180	180	180
250	t2	-	195	195	195
469	t3	-	197	197	197
469	t4	-	437	497	617
559	t5	-	452	512	632
559	t6	-	632	692	812
200	t7	-	1112	1172	1292
Startdatum		-	9.5.00	10.5.00	17.5.00
Startzeit		-	15:00	13:40	9:10
Starttemp.		-	87°C	111°C	32°C
Entnahme		-	10.5.00	11.5.00	18.5.00
Endzeit		-	9:50	9:00	9:00
Endtemp.		-	200°C	190°C	180°C

Tabelle 3.3: Verweilzeiten der Glasproben 0, 1, 3 und 5 im Hochtemperaturofen Temperaturen in °C. Die Zeiten geben die aufaddierten Verweildauern der Glasprobe in Minuten bei der angegebenen Temperatur an.

t3 - t4: Keimbildungszeitabschnitt. Die Glasproben bleiben für mehrere Stunden auf gleicher Temperatur im Ofen. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur setzt sich aus der Initialisierungszeit  $t_{i1}$  und der Bildungszeit  $t_b$  zusammen. Während  $t_{i1}$  bei allen Glasproben gleich ist, wird die Bildungszeit  $t_b$  variiert. Dies hat zur Folge, daß in den Glasproben eine unterschiedliche Anzahl von Keimen vorhanden ist, folglich die Anzahl der Kristalle von Glasprobe zu Glasprobe variiert.

t4 - t5: Schnelles Aufheizen der Glasprobe zur Kristallisationstemperatur  $T_k$ . Ein Zerspringen der Glasprobe ist in dieser Phase nicht möglich, da  $T_k$  über  $T_g$  liegt und somit die Viskosität der Glasprobe kleiner als  $10^{12}$  Pas ist. Spannungen, die durch den Aufheizprozeß aufgebaut werden, können somit relaxieren.

t5 - t6: Kristallwachstumsabschnitt. Die Glasproben bleiben für mehrere Stunden auf gleicher Temperatur im Ofen. In dieser Zeit wird die Initialisierungszeit  $t_{i2}$  überschritten und aus den Keimen können Kristalle wachsen. Da alle Kristalle die gleiche Größe ausweisen sollen, ist die Verweilzeit bei dieser Temperatur für alle Glasproben gleich.

t6 - t7: Langsames Abkühlen des Ofens auf Raumtemperatur, um ein Zerspringen der Glasprobe zu verhindern. Bei diesem Abkühlungsprozeß bilden sich neue Keime aus, welche bei den Torsionsexperimenten zu unerwünschten Kristallen heranwachsen.

Eine anschließende Bestimmung des Kristallgehaltes der Kontrollglasplättchen durch eine Integrationsmethode (Freund, 1986) (s. Anhang B.3) ergibt folgenden prozentualen Anteil an Kristallen

Kontrollplättchen	Kristallgehalt %
K0	0
K1	6
K3	10
K5	17

Tabelle 3.4: Kristallvolumenanteile der Kontrollplättchen 0, 1, 3 und 5  
(Fehler  $\pm 1\%$ )

Hier ist ebenfalls zu erkennen, daß der reale Kristallgehalt in den Kontrollplättchen stark von jenem abweicht, der in Tabelle 3.2 angegeben ist.

Die Größe der Kristalle kann Tabelle 3.5 entnommen werden.

Glasprobe	Kristallgröße vor Torsionsexperiment
0	-
1	$a = 24, b = c = 16, a : b = 1,5$
3	$a = 25, b = c = 17, a : b = 1,5$
5	$a = 27, b = c = 17, a : b = 1,6$

Tabelle 3.5: Länge der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ - Achse in  $\mu m$  und das Achsenverhältnis  $a : b$  der Kristalle vor den Torsionsexperimenten  
(Fehler  $\pm 0,1 \mu m$ )

# Kapitel 4

## Experimentelle Durchführung

### 4.1 Die Torsionsmaschine (TM)

Die Torsionsmaschine wurde von Herrn Prof. Berckhmer im Jahre 1982 entwickelt und gebaut.

Die technischen Daten der TM sind im Anhang B.2 dargestellt. Die Arbeitsweise der TM wird an der schematischen Zeichnung (Abb. 4.1) erläutert.

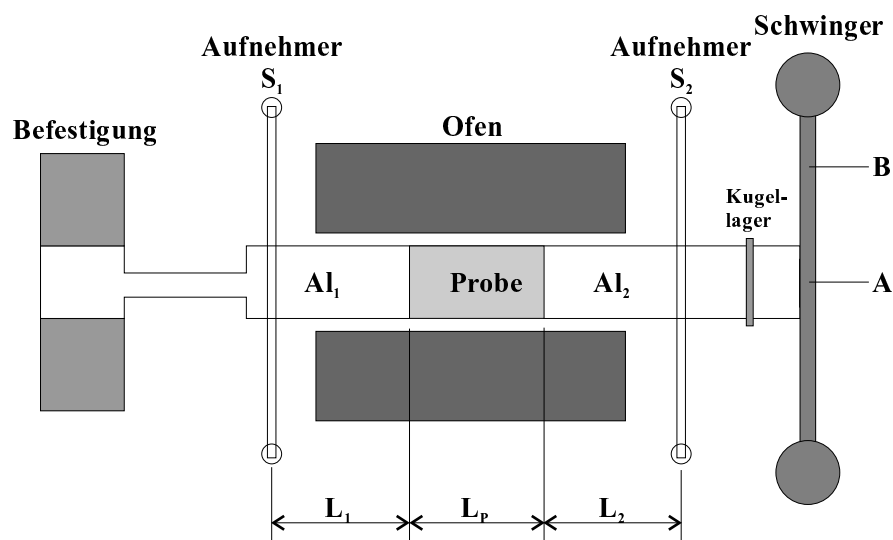


Abbildung 4.1: Schematische Zeichnung der Torsionsmaschine

Die Glasprobe wird zwischen zwei  $Al_2O_3$ -Stäbe gesetzt und bei einer Temperatur von ca.  $250^\circ - 300^\circ C$  durch einen Hochtemperaturzement (WH-Feuerfestkitt, W.H. Aldenwanger,

Berlin) mit beiden Stäben gesintert. Dieser Vorgang ist im Ofen der TM durchgeführt worden. Die Glasprobe wird hierzu und für die Torsionsexperimente mit der TM auf der einen Seite starr befestigt, während sie auf der anderen Seite gehalten durch ein Kugellager um die eigene Achse frei drehbar ist.

Mit Hilfe eines Schwingers (zwei Spulen, die in zwei Magnete tauchen) kann die drehbare Seite zu einer oszillierenden Bewegung angeregt werden. Zum einen wird die Schwingung des festen  $Al_2O_3$ -Stabes ( $Al_1$ ) und zum anderen die resultierende Schwingung, welche sich aus der Schwingung des festen  $Al_2O_3$ -Stabes ( $Al_1$ ), der Glasprobe und dem "losen"  $Al_2O_3$ -Stab ( $Al_2$ ) zusammensetzt, aufgezeichnet. Diese zwei in der Amplitude und der Phase verschiedenen Schwingungen werden von zwei Aufnehmern, die senkrecht zu den  $Al_2O_3$ -Stäben angebracht sind, aufgezeichnet. Die Aufnehmer ( $S_1$  /  $S_2$ ) bestehen aus Stäbchen, welche an beiden Enden je ein Eisenplättchen aufweisen. Diese Eisenplättchen befinden sich in vier Kondensatoren. Jeweils zwei Kondensatoren eines Stäbchens sind zu einer elektrischen Brücke zusammengeschlossen. Aus den elektrischen Signalen der Brücke kann sowohl die Amplitude der Schwingung als auch die Phasenverschiebung zu dem anderen Aufnehmer entnommen werden. Diese beiden Werte werden über eine Meßbrücke (Bauart: SCB-68, National Instruments) digitalisiert und von einem Computer aufgezeichnet. Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse erfolgen computergestützt unter Lab-View 5.1. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, welches aus PtRh besteht. Die aufgezeichneten Daten ergeben zwei phasenverschobene und amplitudenungleiche, sinusförmige Kurven. Mit Hilfe eines Levenberg-Marquardt Algorithmus wird eine mathematische Sinuskurve der Form

$$y(t) = a + bt + c\sin(d + et) \quad (4.1)$$

an die Meßdaten angepasst. Die weiteren Verarbeitungsschritte erfolgen hiernach nur noch über die mathematische Sinuskurve.

Mit dieser Gleichung ist es möglich, nicht nur eine Amplituden- und Phasenverschiebung sondern auch eine Drift sowie einen konstanten Versatz des gemessenen Sinus zu berücksichtigen.

Wird jetzt mit einer oszillierenden Kraft  $F(\omega) = F_0 e^{i\omega t}$  angeregt, ergibt sich der gemessene Gesamtverformungswinkel  $\varphi^*(\omega)_{ges}$  als die Summe der Verformungswinkel der einzelnen Teilabschnitte  $Al_1$ ,  $Al_2$  und der Glasprobe  $P$ .

$$\varphi^*(\omega)_{ges} = \varphi^*(\omega)_{Al_1} + \varphi^*(\omega)_P + \varphi^*(\omega)_{Al_2} \quad (4.2)$$

Mit der Gleichung 2.38 für den komplexen Schermodul aus Kap. 2.3.2 (S. 19) ergibt sich der Gesamtverformungswinkel  $\varphi^*(\omega)_{ges}$

$$\varphi^*(\omega)_{ges} = \frac{32\Gamma^*(\omega)}{\pi} \left[ \frac{L_1}{d_{Al}^4 G_{Al}^*(\omega)} + \frac{L_P}{d_P^4 G_P^*(\omega)} + \frac{L_2}{d_{Al}^4 G_{Al}^*(\omega)} \right] \quad (4.3)$$

Der Schermodul  $G_{Al}^*(\omega)$  der  $Al_2O_3$ -Stäbe sowie die genauen geometrischen Abmessungen dieser und der Glasprobe sind bekannt ( $L_1, L_P, L_2$ : Längen der einzelnen Teilabschnitte und  $d_{Al}, d_P$ : Durchmesser der einzelnen Teilabschnitte Abb. 3.7, S. 32).

Es kann nach dem gesuchten Schermodul der Glasprobe aufgelöst werden

$$G_P^*(\omega) = |G^*(\omega)| e^{i(\omega t + \phi(\omega))} = \frac{A^*}{\varphi^*(\omega)_{ges} - B^*} \quad (4.4)$$

mit

$$A^* = \frac{32\Gamma^*(\omega)L_P}{\pi d_P^4} \quad \text{und} \quad B^* = \frac{32\Gamma^*(\omega)L_1}{\pi d_{Al}^4 G_{Al}^*(\omega)} + \frac{32\Gamma^*(\omega)L_2}{\pi d_{Al}^4 G_{Al}^*(\omega)}$$

Da nur reale Größen gemessen werden können, ergibt sich der komplexe Schermodul  $G_P^*(\omega)$  aus der Messung des Betrages von  $G_P^*(\omega)$  und der Phasenverschiebung  $\phi(\omega)$ .

## 4.2 Kalibrierung der Torsionsmaschine

### 4.2.1 Winkelkalibration

Für die Winkelkalibration ist ein  $Al_2O_3$ -Stab in die TM (Abb. 4.1) einzubauen. Als erstes wird die Winkelkalibration für den Aufnehmer  $S_1$  durchgeführt. Hierzu wird ein Mikrometermeßgerät (MG) über dem Aufnehmer  $S_1$  installiert. Ein beliebiges Gewicht ist mittig auf dem Schwinger zu positionieren (Position A). Danach ist die Anzeige des MG auf Null zu stellen. Im Programm "Torsion" im Menü "Calibration" wird das Untermenü "Angle" ausgewählt. In dem erscheinenden Fenster ist mit Hilfe der Anzeige für den "Channel 1" ein Nullabgleich des Aufnehmers  $S_1$  durch Verstellen der Positionen der Kondensatoren vorzunehmen. Durch vorsichtiges Verrücken des Gewichtes ist eine Auslenkung des Schwingers



zu produzieren (Gewicht ist jetzt auf Position  $B$ ). Die Auslenkung kann sowohl an der Veränderung der Anzeige von “Channel 1” als auch an der Anzeige des MG verfolgt werden. Verändert sich die Anzeige des MG, so ist dieser Wert im Fenster an der Position “Value” einzutragen. Durch Drücken des Buttons “OK” wird der Wert des MG sowie auch der zu dieser Auslenkung gehörende Wert der Kondensatorbrücke abgespeichert. Durch weiteres Verschieben des Gewichtes kann somit eine Meßreihe der Form: Kondensatorbrückenwert in Abhängigkeit der Winkelauslenkung aufgezeichnet werden.

Folgender Zusammenhang besteht zwischen dem Meßwert des MG, des Wertes der Kondensatorbrücke und dem Auslenkungswinkel  $\alpha$

$$\sin(\alpha) = \frac{\text{Messwert des MG}}{\overline{AB}} = \text{Messwert der Kondensatorbrücke} \quad (4.5)$$

mit  $\overline{AB}$  gleich dem Abstand der Positionen  $A$  und  $B$  (Abb. 4.1)

Ist der maximale Meßwert der Kondensatorbrücke erreicht, erkennbar daran, daß die Anzeige “Channel 1” den Wert “1” oder “-1” anzeigt, ist mit der gegenüberliegenden Seite des Schwingers genauso zu verfahren. Sind diese beiden Durchgänge durchgeführt, kann die Messung wiederholt werden oder mit “Acquire” eine Ausgleichsgerade durch lineare Regression<sup>1</sup> berechnet werden. Derselbe Vorgang ist mit dem Aufnehmer  $S_2$  durchzuführen. Die ausgegebenen Steigungen der Ausgleichsgeraden sind die Winkelkalibrationswerte für “Channel 1” und “Channel 2” für den eingebauten  $Al_2O_3$ -Stab. Diese Werte können in einem File gespeichert werden. Sie werden bei einem Versuch mit diesem  $Al_2O_3$ -Stab benötigt. Die Genauigkeit der Winkelkalibration beträgt  $\pm 0,5$  mrad.

### 4.2.2 Drehmomentkalibration

Für die Drehmomentkalibration ist ein  $Al_2O_3$ -Stab in die TM (Abb. 4.1) einzubauen. Im Programm “Torsion” ist im Menü “Calibration” der Untermenüpunkt “Torque” zu wählen. Wie in Kap. 4.2.1 beschrieben wird ein Nullabgleich des “Channel 1” durchgeführt. Der erfolgreiche Nullabgleich ist dem Programm durch Drücken von “OK” anzuzeigen. Hiernach werden sechs Gewichte in der Reihenfolge 1,2,...,6 auf eine linke Marke des Schwingers aufgetürmt. Jede Auflage eines Gewichtes wird im Fenster durch Drücken von “OK” bestätigt. Nach dem sechsten Gewicht sind diese vom Schwinger zu entfernen. Ein weiterer

<sup>1</sup>Der auftretende Fehler bedingt durch die Reibung im Kugellager kann nicht bestimmt werden. Es wird angenommen, daß die Reibung so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann.

Nullabgleich ist durchzuführen; auch dieser muß bestätigt werden. Hiernach werden die sechs Gewichte wie im Vorgang auf der linken Seite auch auf die rechte Seite des Schwinges gelegt. Nach dem letzten Gewicht wird automatisch mit Hilfe einer linearen Regression eine Ausgleichsgerade berechnet<sup>2</sup>. Die Steigung ist der Drehmomentkalibrationswert und kann in einem File gespeichert werden. Die Genauigkeit der Drehmomentkalibration beträgt  $\pm 10^{-3}$  Nm.

### 4.2.3 Kalibration des $Al_2O_3$ –Stabes

Der Schermodul des  $Al_2O_3$ –Stabes kann im Menüpunkt “Calibration” unter “G AL2O3” bestimmt werden. Hierzu sind die Daten der Winkelkalibration und der Drehmomentkalibration einzugeben sowie die geometrischen Abmessungen des Stabes. Hiernach wird automatisch der Schermodul des  $Al_2O_3$ –Stabes bestimmt. Dieser Wert ist für die weiteren Experimente wichtig und kann in einem File abgespeichert werden.

Um sicherzustellen, daß der verwendete  $Al_2O_3$ –Stab zusammen mit dem Hochtemperaturkleber keine Verfälschung der Meßergebnisse erzeugt, ist zum einen ein ganzer  $Al_2O_3$ –Stab (SD1) und zum andern ein  $Al_2O_3$ –Stab mit einer eingebauten  $Al_2O_3$ –Probe bei verschiedenen Temperaturen durchgemessen worden. Die Meßergebnisse zeigen, daß kein meßbarer Unterschied zwischen dem  $Al_2O_3$ –Stab (SD1) und dem  $Al_2O_3$ –Stab mit der  $Al_2O_3$ –Probe besteht. Somit kann angenommen werden, daß sowohl der Stab wie auch der Hochtemperaturkleber bei Frequenzen zwischen  $10^{-3}$  und 20 Hz und einer Temperatur bis 1200 °C keinen Einfluß auf die Messungen nehmen.

---

<sup>2</sup>Der auftretende Fehler bedingt durch die Reibung im Kugellager kann nicht bestimmt werden. Es wird angenommen, daß die Reibung so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann.

#### 4.2.4 Temperaturprofil des TM-Ofens

Um herauszufinden, welche Temperaturhomogenität im TM-Ofen herrscht, ist dieser mit zwei unabhängigen Thermoelementen ausgemessen worden (Abb. 4.2).

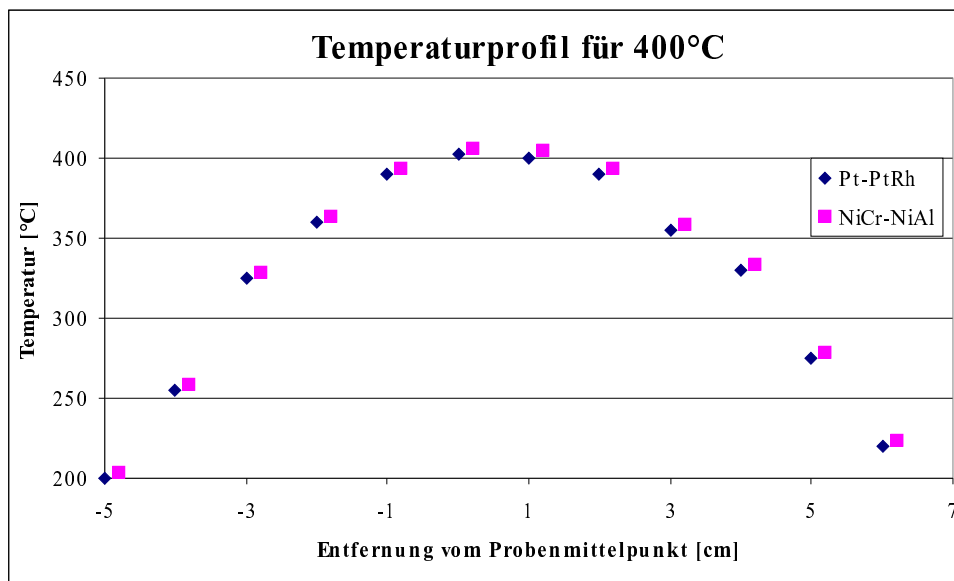


Abbildung 4.2: Temperaturprofil längs des TM-Ofens

Zu erkennen ist, daß im Probenbereich eine Temperaturkonstanz von  $\pm 2$  °C herrscht. Diese ist ausreichend für die Experimente mit den Glasproben.

## 4.3 Experimente mit den Glasproben

### 4.3.1 Torsionsexperimente

Die Glasprobe wird mit Hilfe des Hochtemperaturklebers mit den beiden  $Al_2O_3$ -Stäben im Ofen der Torsionsmaschine gesintert. Das Sintern erfolgt bei einer Temperatur von 200 °C und dauert zwei Tage. Nach Abschluß der Sinterphase sind die beiden Aufnehmer  $S_1$  und  $S_2$  an dem  $Al_2O_3$ -Stab befestigt worden. Nach Eingabe der einzelnen Abmessungen und der Kalibrierungsdaten für den Winkel und das Drehmoment im Programm "Torsion" im Menüpunkt "Experiments" ist mit den Experimenten begonnen worden. Während der gesamten Experimente sind sowohl die Temperatur als auch die Längenausdehnung der Probe zusätzlich aufgezeichnet worden. Bei ausgewählten Temperaturen (Tab. 4.1) und bei speziellen Frequenzen (20, 10, 5, 2, ...,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz) wird der komplexe Schermodul  $G^*$  nach Gleichung 2.38

$$G^*(\omega) = \frac{2l\Gamma^*(\omega)}{\pi R^4 \varphi^*(\omega)} = \frac{32l\Gamma_0}{\pi d^4 \varphi_0 e^{i\phi(\omega)}} \quad (4.6)$$

berechnet und aufgezeichnet sowie die Phasenverschiebung  $\phi$  aufgezeichnet.

Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
350	354	362	355
422	424	430	428
446	447	447	447
458	459	458	459
470	471	469	470

Tabelle 4.1: Temperaturen [°C] der Torsionsexperimente der Glasproben 0, 1, 3 und 5.

Pro Frequenz werden bis zu 20 Einzelmessungen durchgeführt; diese ermöglichen die Bildung des arithmetischen Mittelwertes der beiden Größen  $G^*$  und  $\phi$ . Grobe Ausreißer, welche z.B. durch Erschütterungen hervorgerufen werden können, sind manuell eliminiert worden. Liegen die Mittelwerte für  $G^*$  und  $\phi$  vor, so können diese mit "Save" abgespeichert werden. Sind alle Frequenzen durchgemessen, wird eine neue Temperatur eingestellt. Um eine homogene Temperaturverteilung an der Glasprobe zu gewährleisten, ist bei einem Temperatursprung von 50 °C etwa 3 Stunden zu warten bzw. so lange, bis die Anzeige für die Längenänderung der Glasprobe einen konstanten Wert annimmt. Ist dies eingetreten, kann mit einer erneuten Messung von  $G^*$  und  $\phi$  begonnen werden.

### 4.3.2 Daten der Torsionsexperimente

#### Abmessungen der Glasproben

In Tabelle 4.2 sind die Abmessungen der verwendeten Glasproben aufgeführt. Diese Werte sind dem Programm “Torsion” der Datenmaske, welche erscheint, wenn man ein neues Experiment anfängt, einzugeben.

	Stab1	Glasprobe	Stab2
Glas 0			
Länge [mm]	172,57	32,10	198,05
Durchmesser [mm]	8,05	7,95	8,05
Glas 1			
Länge [mm]	180,78	25,90	202,22
Durchmesser [mm]	8,00	7,90	8,00
Glas 3			
Länge [mm]	181,24	26,20	201,36
Durchmesser [mm]	8,00	7,90	8,00
Glas 5			
Länge [mm]	180,13	26,70	202,10
Durchmesser [mm]	8,00	7,90	8,00

Tabelle 4.2: Abmessungen der Glasproben 0, 1, 3 und 5 und der Stäbe 1 und 2

#### Weitere relevante Daten

In der Datenmaske sind weiterhin die Winkelkalibrations- und Drehmomentkalibrationswerte (Kap. 4.2.1 und Kap. 4.2.2) sowie der Schermodul des verwendeten  $Al_2O_3$ -Stabes einzugeben (Kap. 4.2.3). Folgende Werte sind bestimmt und verwendet worden (Tab. 4.3).

Glasprobe	Winkelkal. [mrad/V]	Drehmomentkal. [Nm/V]	Schermodul [GPa s]
0, 1, 3, 5	$K_1$ : 0,05431 $K_2$ : 0,02180	0,00465	155

Tabelle 4.3: Winkelkalibrations- und Drehmomentkalibrationswert ( $K_1$ : Kanal 1,  $K_2$ : Kanal 2) sowie der Schermodul des  $Al_2O_3$ -Stabes

Da alle Experimente mit demselben  $Al_2O_3$ -Stab durchgeführt worden sind, wurden immer dieselben Werte für die Winkel- und Drehmomentkalibration und den Schermodul des  $Al_2O_3$ -Stabes in der Datenmaske eingegeben.

# Kapitel 5

## Darstellung der Meßergebnisse

### 5.1 Graphische Darstellung der Meßergebnisse

Auf den nachfolgenden Seiten sind die gewonnenen Meßergebnisse der Glasproben der Torsionsexperimente für zwei repräsentative Temperaturen 350 °C und 470 °C dargestellt. Als erstes ist der Betrag des frequenzabhängigen komplexen Schermoduls  $G^*(\omega)$  (Gleichung 2.38) dargestellt, dann die gemessene frequenzabhängige Phasenverschiebung  $\phi$ , der Realteil der frequenzabhängigen komplexen Viskosität  $\eta^*$  (Gleichung 2.21) für die Temperatur 470 °C und für Glas 0 und 5 die Temperaturabhängigkeit des Dämpfungsfaktors  $Q^{-1}$  (Gleichung 2.39). Bei allen Abbildungen ist auf der Abszisse die Anregungsfrequenz  $f = \frac{1}{2\pi}\omega$  logarithmisch im Frequenzbereich von  $10^{-3}$  Hz bis 100 Hz dargestellt.

Die Meßfehler sind in diesem und den nachfolgenden Kapiteln in allen Abbildungen übersichtshalber weggelassen worden. Eine Abschätzung der Meßfehler ist in Anhang A vorgenommen worden. Zur Orientierung kann gesagt werden, daß die Meßfehler etwas größer sind als die in den Abbildungen verwendeten Symbole.

Der Betrag des frequenzabhängigen komplexen Schermoduls  $G^*(\omega)$  ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

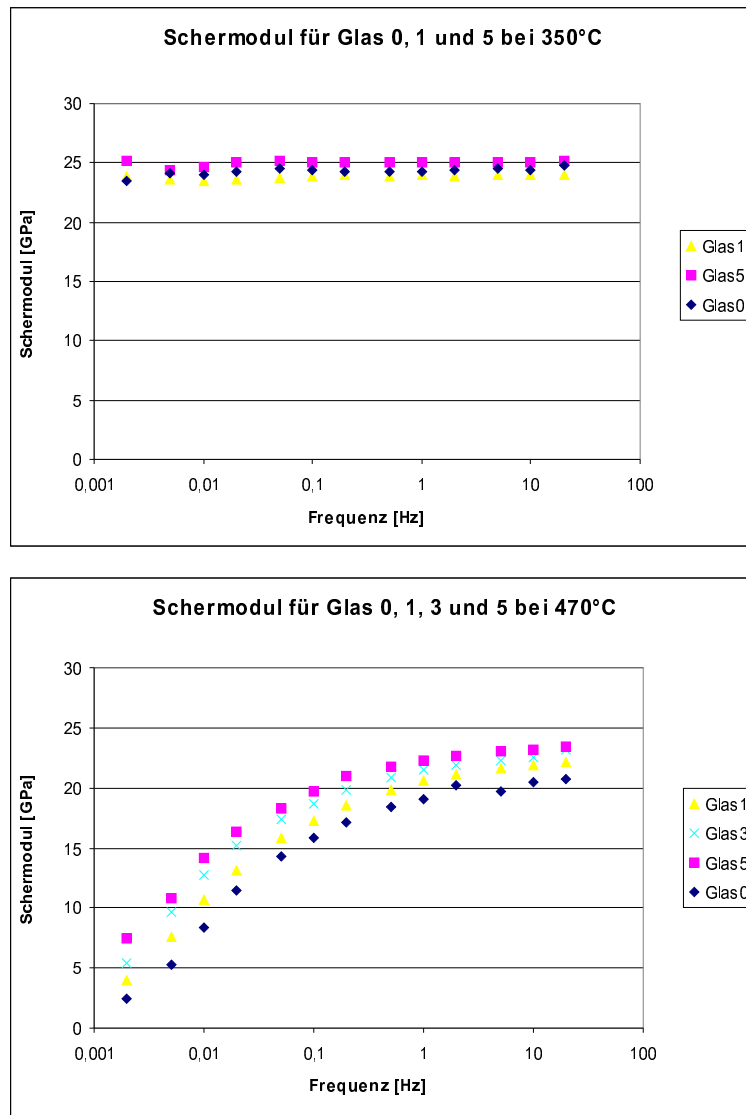


Abbildung 5.1: Messergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C (unten).

Die frequenzabhängige Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen der Spannung  $\sigma$  und der Dehnung  $\epsilon$  ist in der Abbildungen 5.2 dargestellt.

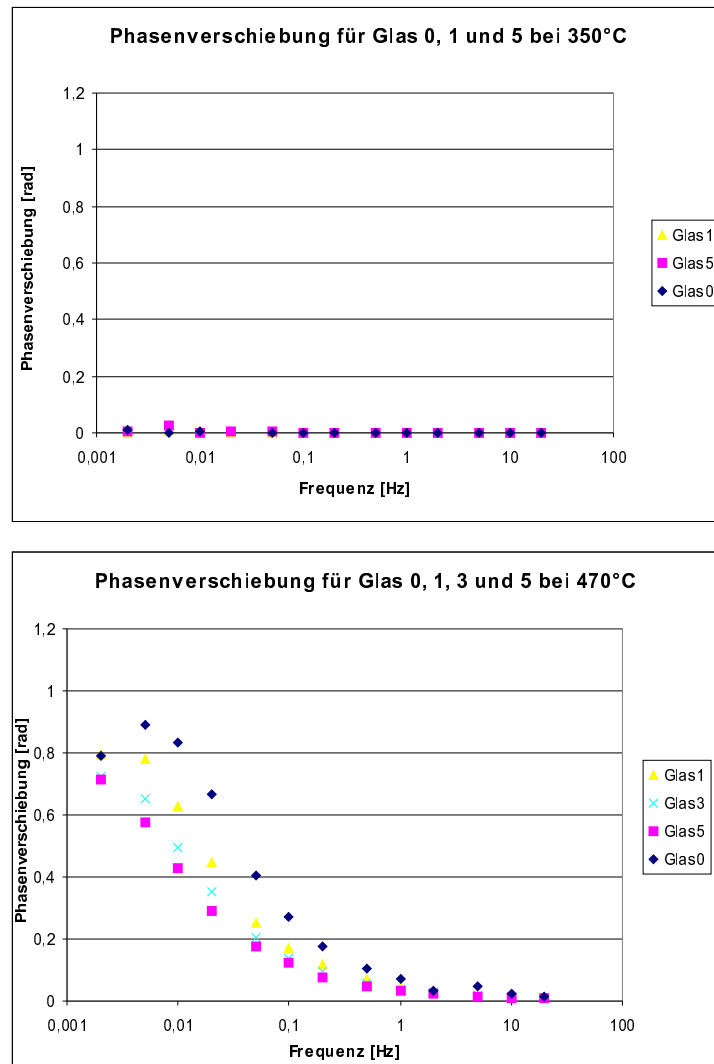


Abbildung 5.2: Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C (unten).



Der frequenzabhängige Realteil der komplexen Viskosität  $\eta^*$  ist in der Abbildung 5.3 dargestellt.

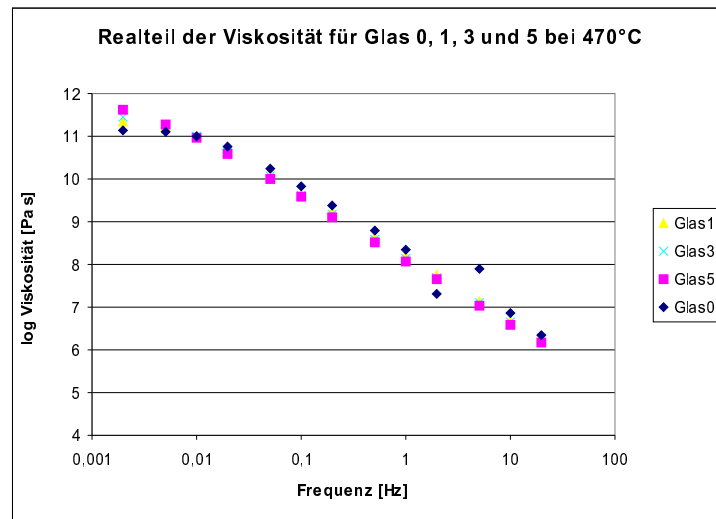


Abbildung 5.3: Meßergebnis des Realteils der komplexen Viskosität der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C.

### 5.1.1 Beschreibung der Ergebnisse für Glas 0

Glas 0 weist sowohl vor wie auch nach den Torsionsexperimenten keine Kristalle auf. Torsionsexperimente mit dieser Glasprobe wurden in einem Temperaturbereich von 300°C bis 470°C durchgeführt. Beschrieben werden die Ergebnisse für die Temperaturen 350°C und 470°C. Bei diesen Temperaturen liegen mindestens zwei weitere Meßreihen mit Gläsern, welche einen unterschiedlichen Kristallgehalt aufweisen, vor und somit können Vergleiche vorgenommen werden.

#### *Temperatur 350°C*

**Der Betrag des komplexen Schermoduls  $|G^*(\omega)|$  (Abb. 5.1 oben) :** Glas 0 weist einen konstanten  $|G^*(\omega)|$  von 24,2 GPa  $\pm$  1 GPa im gesamten Frequenzbereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz bis 20 Hz auf.

**Die Phasenverschiebung  $\phi$  (Abb. 5.2 oben) :** Im gemessenen Frequenzbereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz bis 20 Hz tritt keine meßbare<sup>1</sup> Phasenverschiebung  $\phi$  auf.

#### *Temperatur 470 °C*

**Der Betrag des komplexen Schermoduls  $|G^*(\omega)|$  (Abb. 5.1 unten):** Bei einer Frequenz von  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz hat  $|G^*(\omega)|$  einen Wert von 2,40 GPa  $\pm$  1 GPa und steigt mit zunehmender Frequenz s-förmig bis auf einen Wert von 20,74 GPa  $\pm$  1 GPa bei einer Frequenz von 20 Hz.

**Die Phasenverschiebung  $\phi$  (Abb. 5.2 unten):** Die Phasenverschiebung  $\phi$  hat bei der Frequenz von  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz einen Wert von 0,78 rad  $\pm$  0,01 rad. Mit zunehmender Frequenz durchläuft sie in einem Frequenzbereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz bis  $5 \cdot 10^{-2}$  Hz ein Maximum (bei Frequenz  $5 \cdot 10^{-3}$  Hz,  $\phi(max) = 0,89$  rad  $\pm$  0,01 rad). Im weiteren Frequenzbereich von  $5 \cdot 10^{-2}$  Hz bis 20 Hz liegt ein exponentieller Abfall der Phasenverschiebung  $\phi$  vor.

---

<sup>1</sup>Die gemessenen Phasenverschiebungen sind um eine 10er-Potenz kleiner als der Fehler der Messung, folglich können keine Aussagen über die Phasenverschiebung gemacht werden.

**Realteil der komplexen Viskosität  $\eta^*$  (Abb. 5.3):**  $\log[Re(\eta^*)]$  läuft nahezu parallel zur Abszisse mit einem Wert von  $10^{11,11\pm 0,2}$  Pa s bis zu der Frequenz  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz. Bei dieser Frequenz weist die Gerade einen Knick auf. Sie fällt dann linear mit einer Steigung von  $-1,39$  auf einen Wert von  $10^{6,35\pm 0,2}$  Pa s bei einer Frequenz von 20 Hz ab.

### 5.1.2 Beschreibung der Ergebnisse für die Gläser 1, 3 und 5

#### *Temperatur 350 °C*

( Abb. 5.1 oben, Abb. 5.2 oben)

Unter Berücksichtigung der Fehlerschranken der Meßgrößen  $|G^*(\omega)|$  und  $\phi$  sind keine Veränderungen bei allen anderen Gläsern im Vergleich zu Glas 0 in bezug auf den Kristallgehalt zu erkennen. Die Gläser können bei dieser Temperatur und dem Frequenzbereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis 20 Hz als gleichwertig angesehen werden. Der unrelaxierte Betrag des komplexen Schermoduls ist durch eine Mittelung der Daten bei einer Temperatur von 350 °C erfolgt (Tab. 5.1).

	Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
$ G^*(\omega) $ [GPa]	24,26	23,83	24,74	24,99

Tabelle 5.1: Betrag des unrelaxierten komplexen Schermoduls  $|G^*(\omega)|$  bei einer Temperatur von 350 °C.

#### *Temperatur 470 °C*

Es treten deutliche Effekte in bezug auf den Kristallgehalt auf.

Der Schermodul  $|G^*(\omega)|$  (Abb. 5.1 unten) weist eine deutliche Aufspaltung in Abhängigkeit vom Kristallgehalt auf. So liegen die Werte z.B. bei einer Frequenz von 0,1 Hz für Glas 1 ca. 8,4 %, für Glas 3 ca. 17,9 % und für Glas 5 ca. 24 % höher als bei Glas 0. Die Aufspaltung ist im gesamten durchgemessenen Frequenzbereich erkennbar, wobei sie bei höheren Frequenzen etwas schwächer ausfällt und bei niedrigeren Frequenzen stärker ausgebildet ist.

Gravierende Unterschiede sind in der Phasenverschiebung (Abb. 5.2 unten) zu erkennen. Glas 0 durchläuft ein Maximum bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Hz . Ebenso weist Glas 1 ein Maximum auf,

das jedoch tiefer liegt und zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben ist. Glas 3 deutet bei  $2 \cdot 10^{-3}$  Hz ein noch tiefer gelegenes Maximum an und bei Glas 5 ist kein Erreichen eines Maximums zu erkennen. An Hand der immer stetig niedriger werdenden Maxima und deren Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen kann angenommen werden, daß Glas 5 ebenfalls ein Maximum durchläuft, welches aber bei dieser Temperatur nicht im gemessenen Frequenzbereich liegt.

Bei der Phasenverschiebung ist ebenfalls wie beim Schermodul eine Aufspaltung nach dem Kristallgehalt zu erkennen.

Bei sehr niedrigen Anregungsfrequenzen läuft der Realteil der komplexen Viskosität (Abb. 5.3) in einem log-log-Diagramm in einen horizontalen Ast hinein.

Diese Viskosität<sup>2</sup>  $\eta(f = 0, \tilde{T} = 470^\circ\text{C})$  wird in Kapitel 6.1.1 zur Bestimmung einer Relaxationszeit  $\tau$  nach Gleichung 2.29 verwendet. Die Meßdaten zeigen bei Glas 0 im Frequenzbereich  $2 \cdot 10^{-3} \leq f \leq 1 \cdot 10^{-2}$  Hz den Anfang des Hineinlaufens in diesen horizontalen Ast. Das gleiche gilt für die Gläser 1, 3 und 5. Sie laufen aber bedingt durch den höheren Kristallgehalt jeweils in einen höher gelegenen horizontalen Ast. Um trotzdem die Viskosität  $\eta(0, \tilde{T})$  bei dieser Temperatur zu bestimmen, ist eine Extrapolation der Meßdaten durch eine exponentielle Funktion<sup>3</sup> der Form

$$\text{Re}(\eta^*(f)) = \eta(0, \tilde{T})e^{kf} = \eta_0 e^{kf} \quad (5.1)$$

erfolgt. Die gesuchte Viskosität  $\eta_0$  bei der Temperatur  $\tilde{T} = 470^\circ\text{C}$  ergibt sich durch Bildung des Limes  $f \rightarrow 0$

$$\lim_{f \rightarrow 0} \eta_0 e^{kf} = \eta_0 \quad (5.2)$$

Um eine Abschätzung des Fehlers zu erhalten, trägt man den theoretischen Verlauf des Realteils der Viskosität nach Gleichung 2.21 in einem Diagramm mit einer linearen Frequenzabszisse auf (Abb. 5.4, S.52). Trägt man die Datenwerte aus Abbildung 5.3 in dieses Diagramm ein, so kommen sie auf der Krümmung der Kurve zu liegen.

Da die Achse linear ist und die Extrapolation auf einer logarithmischen Achse erfolgt, ergibt sich für die Extrapolation auf einer linearen Achse eine Gerade.

---

<sup>2</sup> $\eta(f, \tilde{T})$ : Viskosität bei der Anregungsfrequenz  $f$  und der Temperatur  $\tilde{T}$ ; Die Temperatur muß in Kelvin eingesetzt werden

<sup>3</sup> $\tilde{T}$  in Kelvin

Der Schnittpunkt der beiden Kurven mit der Ordinate gibt die gesuchte Viskosität  $\eta_0$  an. Zu erkennen ist, daß die Gerade unterhalb der theoretischen Kurve die Ordinate schneidet, folglich alle Viskositäten der Glasprobe zu niedrig bestimmt worden sind. Aus diesem Grund ergibt sich ein abgeschätzter asymmetrischer Fehler von  $+9\% / -3\%$ .

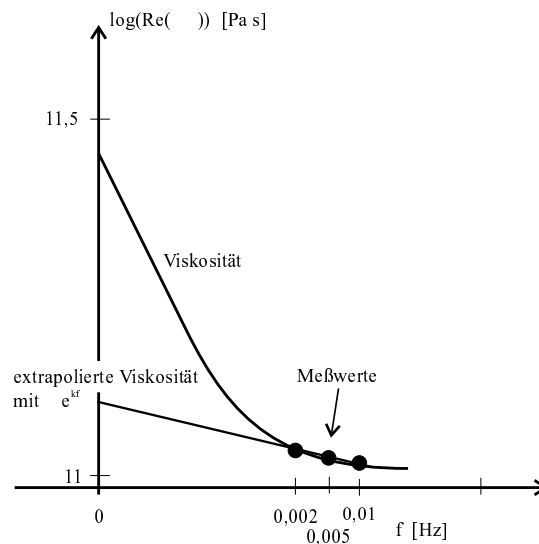


Abbildung 5.4: Schematische Zeichnung des Viskositätsverlaufs zu niedrigen Frequenzen hin

Tabelle 5.2 gibt die gefundenen Viskositäten  $\eta_0$  für die Gläser 0, 1, 3 und 5 an.

Glas	$\log(\eta_0)$	$k$
0	11,182	-1,6162
1	11,446	-3,9385
3	11,571	-5,2057
5	11,744	-7,0313

Tabelle 5.2: Viskosität  $\eta_0$  bei  $T = 470^\circ\text{C}$  und Exponent  $k$  (Fehler  $+9\% / -3\%$ )

Bei einer Frequenz von  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz laufen alle Meßkurven bei einem Meßwert von  $10^{10,99 \pm 0,2}$  Pa s zusammen, um dann bei weiterer Erhöhung der Frequenz mit jeweils einer konstanten Steigung abzufallen. Die Steigungen sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

	$f \geq 1 \cdot 10^{-2}$ Hz
Glas 0	-1,39
Glas 1	-1,42
Glas 3	-1,44
Glas 5	-1,45

Tabelle 5.3: Steigungen für den Realteil der Viskosität der Gläser 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470 °C (Fehler  $\pm 1\%$ )

## 5.2 Darstellung des Dämpfungsfaktors $Q^{-1}$

In Abbildung 5.5 ist der Verlauf des Dämpfungsfaktors  $Q^{-1}$  für die zwei Glasproben Glas 0 und Glas 5 in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz dargestellt. Zu erkennen ist, daß  $Q^{-1}$  mit zunehmender Frequenz in einer log-log-Abbildung linear abfällt. Bei niedrigen Temperaturen streuen die Meßwerte etwas, während bei steigender Temperatur der lineare Abfall immer deutlicher wird. Des weiteren fallen die Meßwerte mit zunehmender Temperatur immer steiler ab. In Tabelle 5.4 sind die Steigungen der einzelnen Temperaturen aufgelistet.

Temperatur [°C]	Glas 0	Glas 5
422	-0,386	-0,376
446	-0,505	-0,509
458	-0,550	-0,498
470	-0,573	-0,528

Tabelle 5.4: Steigung von  $Q^{-1}$  für Glas 0 und Glas 1 bei verschiedenen Temperaturen (Fehler  $\pm 1\%$ )

Weiterhin ist bei beiden Gläsern jeweils bei der höchsten Temperatur ein signifikantes Abfallen der Meßdaten bei niedrigen Frequenzen zu erkennen. Diese abfallenden Werte sind bei der Berechnung der einzelnen Steigungen nicht berücksichtigt worden.

Die Dämpfung  $Q^{-1}$  ist für Glas 0 und Glas 5 in Abbildung 5.5 dargestellt.

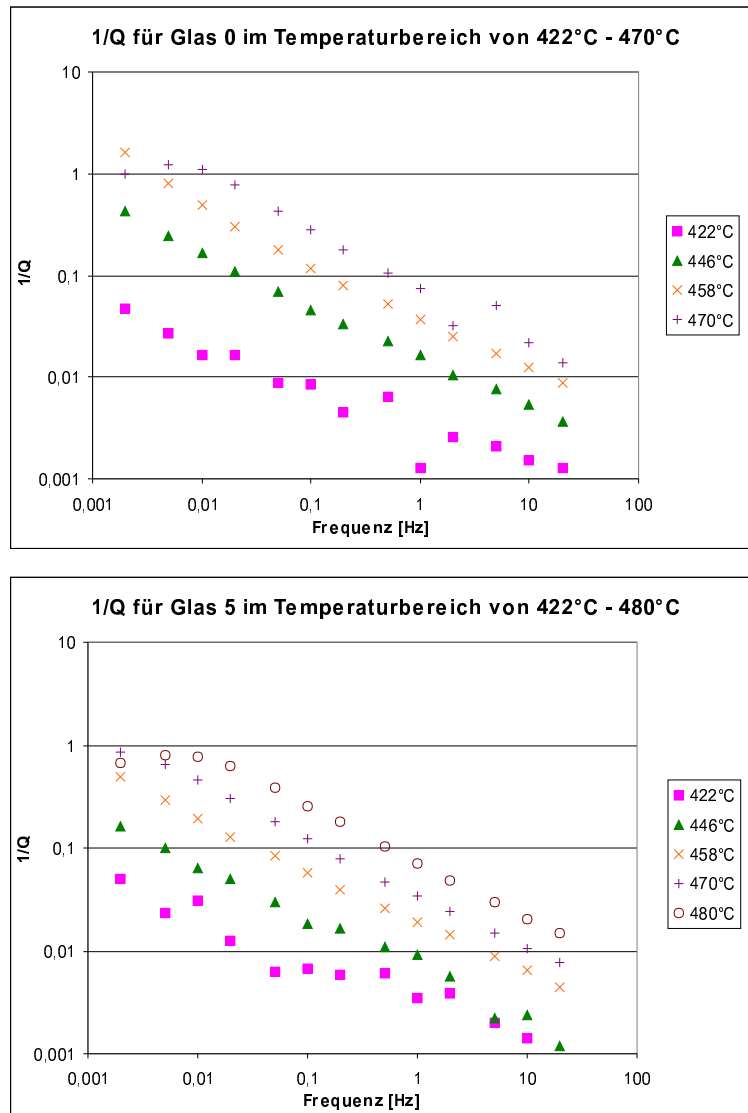


Abbildung 5.5: Meßergebnisse der Dämpfung  $Q^{-1}$  für Glas 0 im Temperaturbereich 422°C - 470°C (oben) und für Glas 5 im Temperaturbereich 422°C - 470°C (unten)

### 5.3 Kristallgehalt der Glasproben

Der Kristallgehalt der Glasproben mit den Kristallen vor dem Torsionsexperiment, welcher durch die Kontrollplättchen bestimmt wurde, hat sich im Laufe der Torsionsversuche verändert. Diese Veränderung ist dadurch zu erklären, daß die Proben mehrere Tage lang Temperaturen ausgesetzt waren, welche zwar etwas unter der minimalen Kristallisations-temperatur liegen, aber bedingt durch die lange Zeit sich trotzdem ein weiteres Kristallwachstum eingestellt hat. Dies zeigt sich auch in Gleichung 3.9, welche aussagt, daß es sich bei der Kristallisation um einen Prozeß der Statistik handelt. In Tabelle 5.5 ist das Kristallgesamt-  
volumen vor dem Torsionsexperiment wie auch nach dem Torsionsexperiment dargestellt.

Glas	Kristallgehalt vorher %	Kristallgehalt nachher %
0	0	0
1	6	19
3	10	22
5	17	27

Tabelle 5.5: Kristallvolumenanteile der Glasproben 0, 1, 3 und 5 vor und nach dem Torsionsexperiment (Fehler  $\pm 1\%$ )

Diese Nachkristallisation ist nur bei den Glasproben zu vermerken, welche vor dem Torsionsexperiment im Hochtemperaturofen waren. Zusätzliche Einflüsse (z.B. Keimbildung beim Abkühlen) während der Kristallzüchtung im Hochtemperaturofen, welche ebenfalls eine Rolle spielen könnten, sind uns nicht bekannt. Hier gilt es für weiterführende Experimente mit neuen Glasproben ein besonderes Augenmerk auf das Züchten der Kristalle zu werfen. Weiterhin wäre es sinnvoll, Kontrollplättchen während der Torsionsexperimente in einem separaten Ofen zu halten und bei Erhöhung der Temperatur an Hand dieser Kontrollplättchen eine Kristallvolumenbestimmung durchzuführen, um zu ermitteln, welchen Einfluß hohe Temperaturen über einen längeren Zeitraum auf das Glas haben. Des weiteren kann somit ebenfalls beobachtet werden, ob durch die Torsion eine Kristallisation begünstigt wird.

Weiterhin sollten die Versuche bei hohen Temperaturen beginnen und dann zu niedrigeren Temperaturen übergegangen werden, da bei Absenkung der Temperatur sich die Induktionszeit der Kristallisation erhöht und somit die Möglichkeit besteht, diese nicht zu überschreiten und dadurch eine Nachkristallisation zu unterbinden.



Ferner sollte der Glasstab, welcher später zur *Glasprobe* weiterverarbeitet wird, zur Kristallisation im Hochtemperaturofen gebracht werden, um dann direkt aus ihm ein Kontrollplättchen zur Bestimmung des Kristallgehaltes herzustellen. Damit ist gewährleistet, daß Glasprobe und Kontrollplättchen aus ein und demselben Glasstab stammen. Dies hat den Vorteil, daß der Kristallgehalt der Glasprobe direkt und nicht indirekt bestimmt werden kann.

## 5.4 Darstellung der Materialkonstanten A, B und $\alpha$

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, sind die Konstanten A, B und  $\alpha$  der Gleichung 2.42

$$\log(Q^{-1}) = \log \{ \tan[\phi(\omega)] \} = \frac{-A}{RT} - \alpha \log \{ \omega \tau_0 \} + B \quad (5.3)$$

für den Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  mit Hilfe einer multilinenen Regression bestimmt worden. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

	A [kJ mol <sup>-1</sup> ]	B	$\alpha$	mittl. quadr. Fehler
Glas 0	126,4	20,56	0,521	0,085
Glas 1	129,1	20,22	0,532	0,068
Glas 3	132,9	20,19	0,542	0,036
Glas 5	128,5	19,03	0,529	0,052

Tabelle 5.6: Ergebnisse der multilinenen Regression für die Konstanten A, B und  $\alpha$

An Tabelle 5.6 erkennt man, daß sich die Konstanten A, B und  $\alpha$  in Bezug auf den Kristallgehalt kaum ändern und als konstant betrachtet werden können.

Aus Tabelle 5.6 ergibt sich somit die Aktivierungsenergie  $E_a$  einer Diffusion zu

$$E_a = \frac{A}{\alpha} \quad (5.4)$$

Tabelle 5.7 zeigt die berechneten Werte für  $E_a$

	Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
$E_a$ [kJ]	242,61	242,66	243,54	242,91

Tabelle 5.7: Aktivierungsenergie  $E_a$  bestimmt aus multilinearer Regression  
(Fehler  $\pm 8\%$ )

An Tabelle 5.7 ist ersichtlich, daß sich  $E_a$  mit zunehmendem Kristallgehalt nicht ändert.

# Kapitel 6

## Diskussion der Ergebnisse

### 6.1 Masterkurven

#### 6.1.1 Allgemeine Betrachtung

Im allgemeinen hängt der komplexe Schermodul  $G^*$  von der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Temperatur  $T$  ab.

Können die rheologischen Eigenschaften des verwendeten Glases durch einen generalisierten Maxwell-Körper beschrieben werden, bei dem alle Relaxationszeiten  $\tau_i$  der einzelnen Maxwell-Körper eine gleiche Temperaturabhängigkeit in den Viskositäten  $\eta_i$  aufweisen, dann läßt sich durch eine Koordinatentransformation

$$G^*(\omega, T) = \hat{G}(\omega\tau(T)) = \hat{G}(\hat{\omega}) \quad (6.1)$$

[  $\tau(T)$  eine charakteristische Relaxationszeit, z.B. vom langsamsten Maxwell-Körper ]

erreichen, daß die Temperaturabhängigkeit des komplexen Schermoduls  $G^*$  auf der Abzisse dargestellt werden kann.

Wird diese Koordinatentransformation durchgeführt, erhält man eine Masterkurve für den komplexen Schermodul  $G^*$  mit der Schermodulabhängigkeit  $\hat{G}(\hat{\omega})$

$$\hat{\omega} = \omega\tau(T) = \text{normierte Kreisfrequenz} \quad (6.2)$$

Wenn die Relaxationszeit  $\tau(T)$  thermisch aktiviert ist

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \tag{6.3}$$

mit  $E_a$  der Aktivierungsenergie einer Diffusion,  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$  der Gaskonstanten,  $T$  der Temperatur in Kelvin und  $B$  einer Konstanten, ergibt sich die normierte Kreisfrequenz

$$\hat{\omega} = \omega\tau(T) = \omega\tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}} = \omega\tau_0 e^{C\frac{1}{T}} \tag{6.4}$$

Zur Bestimmung der zwei Unbekannten  $\tau_0$  und  $C$  muß eine bekannte speziell normierte Kreisfrequenz ermittelt werden. Aus den Rohdaten ist es möglich, diese speziell normierte Kreisfrequenz  $\hat{\omega}_{\sim}$  zu erhalten.

Zur Bestimmung von  $C$  wählt man ein  $\tilde{G} = \hat{G}(\hat{\omega}_{\sim})$ , welches auf der Masterkurve liegt. Aus den normierten Rohdaten<sup>1</sup> werden jetzt die Schermodule  $G(\omega_i, T_i)$  gesucht, bei denen der Schermodul gleich  $\tilde{G}$  ist (Abb. 6.1)

$$\tilde{G} = |G^*(\omega_i, T_i)| = \hat{G}(\hat{\omega}_{\sim}) \tag{6.5}$$

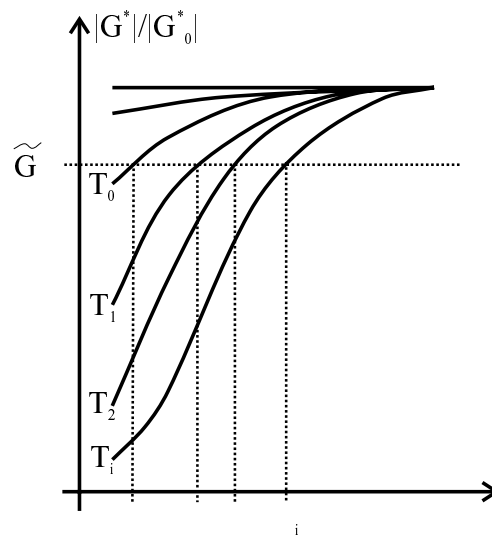


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Lage der  $(\omega_i, T_i)$ -Wertepaare

<sup>1</sup> $|G^*|/|G_{\infty}^*|$  mit  $|G_{\infty}^*| = \text{unrelaxierter Schermodul}$

Aus dieser Zuordnung ergibt sich für  $\widehat{\omega}_\sim$

$$\widehat{\omega}_\sim = \omega_i \tau(T_i) = \omega_i \tau_0 e^{C \frac{1}{T_i}} \quad (6.6)$$

Auflösen nach  $\log(\omega_i)$  ergibt

$$\log(\omega_i) = \log(\widehat{\omega}_\sim) - \log(\tau_0) - C \frac{1}{T_i} = \widehat{\tau}_0 - C \frac{1}{T_i} \quad (6.7)$$

In dieser Form ist Gleichung 6.7 eine Geradengleichung. Trägt man  $\log(\omega_i)$  gegen  $\frac{1}{T_i}$  in einem Diagramm auf und ermittelt eine Regressionsgerade zwischen diesen Werten, so ergibt sich direkt aus der Steigung dieser Regressionsgeraden die unbekannte Konstante  $C$ .

Diese Methode auf die Rohdaten der Glasproben angewandt ergeben die in Tabelle 6.1 ermittelten Werte für die Konstante  $C$ .

Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
-37891,0	-36221,7	-34850,8	-30469,8

Tabelle 6.1: Konstante  $C$  aus der Regressionsgeraden  
(Fehler  $\pm 15\%$ )

Mit den Werten für  $C$  aus Tabelle 6.1 besteht die Möglichkeit, aus dem Betrag von  $C$  die Aktivierungsenergie  $E_a$  zu bestimmen (Tab. 6.2)

$$E_a = |C| R \quad (6.8)$$

mit  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$  Gaskonstante.

Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
315,0	301,1	289,7	253,3

Tabelle 6.2: Berechnete Aktivierungsenergie [kJ] der Diffusion  
in den Gläsern 0, 1, 3 und 5 (Fehler  $\pm 15\%$ )

Aus dem Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  und aus dem Prinzip der Masterkurve - zwei voneinander unabhängige Verfahren - läßt sich die Aktivierungsenergie berechnen (Tab. 6.2 und Tab. 5.7). Zu erkennen ist eine starke Diskrepanz zwischen den Werten der beiden Berechnungsmethoden. Während in Tabelle 5.7 ersichtlich ist, daß die Aktivierungsenergie

konstant in Bezug auf den Kristallgehalt bleibt, ergibt sich aus Tabelle 6.2 ein Abfall der Aktivierungsenergie bei steigendem Kristallgehalt. Betrachtet man die einzelnen Aktivierungsenergien innerhalb der Fehlerschranken, so kann eine mittlere Aktivierungsenergie von  $266 \text{ kJ} \pm 50 \text{ kJ}$  für alle Glasproben angegeben werden. Vergleicht man diesen Wert mit dem in der Literatur angegebenen Wert für die Aktivierungsenergie  $E_a = 440,00 \text{ kJ}$  (Brückner et al., 1993), so ist erkennbar, daß der berechnete Mittelwert weit unterhalb von  $E_a$  liegt.

Dies könnte daran liegen, daß bei der ersten Berechnungsmethode aus Kapitel 2.4, die Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit nach Gleichung 2.42 für den Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  nicht für dieses Glas in diesem Temperaturbereich gilt.

Bei der zweiten Berechnungsmethode liegen zur Bestimmung der Steigung der Regressionsgeraden und somit der Konstanten  $C$  nur drei Meßwerte für Glas 0 und vier Meßwerte für die Gläser 1, 3 und 5 vor. Hierdurch ergibt sich ein großer Fehler in der Bestimmung der Steigung. Der Fehler liegt bei  $\pm 15\%$ . Eine Variation der Konstanten  $C$  innerhalb dieser Fehlerschranken wirkt sich auf die Berechnung der Aktivierungsenergie gravierend aus.

Aus diesen Betrachtungen kann geschlossen werden, daß eine genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie über die angewendeten Methoden mit diesem Datenmaterial nicht möglich ist. Eine genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie kann hingegen durch Creep-Versuche erfolgen.

Eine sinnvolle physikalische Bestimmung der Unbekannten  $\tau_0$  aus Gleichung 6.3 kann über die gemessene Viskosität erfolgen. Aus dem Realteil der komplexen Viskosität  $Re(\eta^*)$  bei der Temperatur  $T_i = \tilde{T} = 470^\circ\text{C}$  ist ersichtlich, daß dieser bei niedrigen Frequenzen gegen einen konstanten Wert konvergiert, also nur noch *ein* Maxwell-Körper aktiv ist. Dieser Wert symbolisiert den “Dashpot” dieses einen Maxwell-Körpers, welcher im Spektrum ganz links liegt, also am “härtesten” ist.

Hierdurch ist ein  $\tau(T_i = 430^\circ\text{C}) = \tau(\tilde{T})$  für jedes Glas, welches in Tabelle 6.3 dargestellt ist, bekannt

$$\tau(\tilde{T}) = \frac{\eta(0, \tilde{T})}{|G_\infty^*|} \quad (6.9)$$

mit  $|G_\infty^*|$  dem Betrag des unrelaxierten komplexen Schermoduls aus Tabelle 5.1 (S. 50) und  $\eta(0, \tilde{T})$  der relaxierten Viskosität aus Tabelle 5.2 (S. 52).

Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
6,267	11,714	15,046	22,193

Tabelle 6.3:  $\tau(\tilde{T})$  bestimmt nach Gleichung 6.9  
(Fehler  $\pm 10\%$ )

Folglich ist es möglich,  $\tau_0$  aus Gleichung 6.6 zu bestimmen

$$\tau_0 = \frac{\eta(0, \tilde{T})}{|G_\infty^*|} e^{-C \frac{1}{\tilde{T}_0}} = \tau(\tilde{T}) e^{-C \frac{1}{\tilde{T}_0}} \quad (6.10)$$

Setzt man die bestimmte Konstante  $C$  und die Bestimmungsgleichung für  $\tau_0$  in Gleichung 6.2 ein, ergibt sich für die normalisierte Kreisfrequenzachse<sup>2</sup>

$$\omega\tau(T) = \omega\tau(\tilde{T}) e^{C \left( \frac{1}{\tilde{T}} - \frac{1}{\tilde{T}_0} \right)} \quad (6.11)$$

Die Konstante  $C$  gibt die Verschiebungsweite der Rohdaten an. Im Idealfall liegen alle Rohdaten auf einer Kurve, der Masterkurve. Horizontale und vertikale Schwankungen der Rohdaten führen dazu, daß kein ideales  $C$  gefunden werden kann und somit die Rohdaten leicht verstreut um die ideale Masterkurve liegen.

Durch diese Methode der Normierung der Kreisfrequenz nach Gleichung 6.11 erfolgt eine spezielle Stauchung bzw. Streckung der Kreisfrequenz durch den variablen Term  $\tau(\tilde{T})$  für jedes einzelne Glas. Dies bedeutet, daß nicht die Daten normiert werden, sondern daß die Kreisfrequenz den Daten entsprechend angepaßt wird. Werden die so berechneten Masterkurven in ein Diagramm eingetragen, ergibt sich bei den Experimenten mit diesem Glas der Effekt, daß die Masterkurven übereinander zur Deckung kommen. Es wird suggeriert, daß keine Variation in horizontaler Richtung zwischen den einzelnen Masterkurven besteht. Hier ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß der unterschiedliche Kristallgehalt sich auf die *Berechnung* der normierten Kreisfrequenz auswirkt.

Würde man hingegen die Masterkurven mit einem festen  $\tau(\tilde{T})$  (Kap. 6.2) auftragen, so ergäbe sich eine horizontale Verschiebung der Masterkurven mit steigendem Kristallgehalt nach links. Dies bedeutet, daß erst bei niedrigeren Kreisfrequenzen derselbe Wert der einzelnen Masterkurven auf der Ordinate erreicht wird, die Glasproben also mit steigendem Kristallgehalt härter werden. Da jedoch eine Überdeckung der Kurven erwünscht ist, um

---

<sup>2</sup> $\tilde{T}$ ,  $T$ ,  $T_0$  in Kelvin

zu zeigen, daß sich die Kurvenform der einzelnen Masterkurven nicht ändert, ist diese Art des Auftragens in diesem Kapitel und in Kapitel 6.1.2 nicht erfolgt.

Die mit Gleichung 6.11 berechneten Masterkurven für den Betrag des normierten komplexen Schermoduls  $G^*$  zeigen die Abbildungen 6.2 (S. 71) und 6.3 (S. 72), die Masterkurven für den Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  zeigt Abbildung 6.4 (S. 73).

In Abbildung 6.2 (S. 71) ist erkennbar, daß die Masterkurven für alle Gläser im Realteil langsamer abfallen als bei einem Maxwell-Körper. In Abbildung 6.3 (S.72) sieht man, daß der Debay-Peak des Imaginärteils für die Gläser etwas breiter ist und etwa 40% niedriger als der für einen Maxwell-Körper.

Hierdurch ist ersichtlich, daß das verwendete Glas nicht durch *einen* Maxwell-Körper angepaßt werden kann. Eine Verbreiterung des Abfalls des Maxwell-Körpers ist nur durch ein Spektrum von Maxwell-Körpern, welches einen generalisierten Maxwell-Körper ergibt, möglich. Somit ist gezeigt, daß für dieses Glas eine analytische Masterkurve aus einem Spektrum von Maxwell-Körpern bestehen muß.

Weiterhin ist erkennbar, daß sich die Kurvenform der Masterkurven untereinander nicht verändert. Dies bedeutet, daß sich die Form des zugrundeliegenden Spektrums des generalisierten Maxwell-Körpers nicht ändert, sondern nur auf der normierten Kreisfrequenzachse verschiebt.

### 6.1.2 Masterkurven des Dämpfungsfaktors $Q^{-1}$ im Vergleich zum Maxwell-Körper.

Masterkurven des Dämpfungsfaktors  $Q^{-1}$  für die einzelnen Gläser konnten erstellt werden. Hierzu wurde die Frequenzachse der Rohdaten von  $Q^{-1}$  entsprechend wie in Kap. 6.1.1 normiert. Die so gewonnenen Masterkurven für den Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  sind in Abbildung 6.4 (S. 73) dargestellt.

Aus der Steigung  $\alpha$  von  $Q^{-1}$  kann das Spektrum ermittelt werden, welches einen generalisierten Maxwell-Körper ergibt (Müller, 1983). Die ermittelten Steigungen der einzelnen Masterkurven sind Tabelle 6.4 zu entnehmen.

Bei der Bestimmung der Steigung  $\alpha$  von  $Q^{-1}$  sind Meßdaten, die größer als  $\omega\tau > 10^5$  sind, weggelassen worden, da hier eine große Streuung der Meßdaten auftritt; ebenso solche, die kleiner als  $\omega\tau < 1$  sind, da hier  $Q^{-1}$  keine Gerade ergibt. Die Streuung der Meßdaten ist



Glas	Steigung $\alpha$
0	- 0,5192
1	- 0,5104
3	- 0,5169
5	- 0,5133

Tabelle 6.4: Steigungen  $\alpha$  der  $Q^{-1}$ -Regressionsgeraden für die Gläser 0, 1, 3 und 5 (Fehler  $\pm 5\%$ )

bedingt durch die technischen Gegebenheiten der Torsionsmaschine, da nur Dämpfungsfaktoren  $Q^{-1} > 0,005$  genau gemessen werden können. Somit erfolgt die Bestimmung der Steigung  $\alpha$  aus insgesamt 40 von 60 Meßwerten.

Da die Steigungen  $\alpha$  (Tab. 6.4) der einzelnen Masterkurven zwar variieren, sich aber keine Ordnung nach dem Kristallgehalt feststellen läßt, kann geschlußfolgert werden, daß der Kristallgehalt die Steigung des Dämpfungsfaktors  $Q^{-1}$  in einem normierten Kreisfrequenzbereich von  $1 < \omega\tau < 10^5$  nicht beeinflusst.

Erst in einem Bereich von  $\omega\tau < 1$  ergibt sich eine Abweichung von der Geraden. Hier ist zu erkennen, daß  $Q^{-1}$  durch ein Maximum läuft. Dieses Maximum ist bei den Glasproben 0 und 1 gut erkennbar, während die Glasproben 3 und 5 es nur andeuten. Es kann somit angenommen werden, daß die Gläser 3 und 5 bei noch kleinerem  $\omega\tau$  ebenfalls einen Abfall aufweisen würden. Durch die Bedingungen, daß die Glasproben keiner höheren Temperatur als  $T = 470^\circ\text{C}$  ausgesetzt werden dürfen und daß die minimale Anregungsfrequenz der Torsionsmaschine  $f = 2 \cdot 10^{-3}$  Hz ist, ergibt sich, daß nur bis  $\omega\tau = 0,1$  gemessen werden kann und somit keine Meßdaten vorliegen, die diese Annahme bestätigen.

Aus den Betrachtungen über  $Q^{-1}$  kann geschlußfolgert werden, daß ein maximaler Unterschied im Kristallgehalt von 27% bei einer normierten Kreisfrequenz  $1 < \omega\tau < 10^5$  keine Veränderung in der Form des Spektrums hervorruft. Rechnet man die normierte Kreisfrequenz in eine Anregungsfrequenz  $f_a$  und in eine Viskosität  $\eta_a$  um, so ergibt sich, daß eine Variation im Kristallgehalt von 27% in einem Anregungsbereich von  $10^{-3}$  Hz  $< f_a < 20$  Hz und einer Viskosität von  $\eta_a > 10^{11,5}$  Pa s keine Veränderung in der Form des Spektrums hervorruft.

Eine Bestätigung der berechneten Steigungen  $\alpha$  aus den Masterkurven erfolgt durch die multilineare Regression. Vergleicht man die berechneten Werte aus Tabelle 6.4 mit den Werten der multilinearen Regression (Tab. 5.7, S. 57), so sind diese fast gleich.

Eine weitere Bestimmung der Steigung von  $Q^{-1}$  wäre möglich durch die Gleichungen

$$Q^{-1}(T_0) = Q_0^{-1}T_0^\beta \quad (6.12)$$

und

$$\frac{G(T_0)}{G(T_0^{ref})} = 1 - \tan \left[ \pi \left( \frac{1 - \beta}{2} \right) \right] \{ Q^{-1}(T_0) - Q_0^{-1}T_0^{ref} \} \quad (6.13)$$

mit  $T_0 = 2\pi/\omega$  und  $Q^{-1} \ll 1$ . Diese Gleichung stammt aus Jackson (1993).

Da aber nicht genügend Meßwerte vorliegen, die die Bedingung  $Q^{-1} \ll 1$  erfüllen, kann diese Gleichung für diese Versuchsreihe nicht angewandt werden.

Trägt man die Masterkurven für  $Q^{-1}$  auf einer speziell normierten Kreisfrequenzachse auf (Abb. 6.6, S. 75), so ergeben sich bedingt durch die unterschiedlichen Viskositäten der Gläser Masterkurven, die horizontal nach links verschoben sind. Dies bedeutet, daß mit zunehmendem Kristallgehalt eine Erhöhung der Viskosität erfolgt,  $Q^{-1}$  also mit zunehmendem Kristallgehalt kleiner wird, die Anregung also besser durch das Medium hindurchläuft.

## 6.2 Bestimmung der Viskosität eines viskoelastischen Materials

Sollte die technische Ausrüstung der Versuchsmaschine oder sollten die Randbedingungen, die an das Material gestellt werden (z.B. Temperaturgrenzen), eine Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit des Kristallgehaltes nicht ermöglichen, so bietet unter gewissen Voraussetzungen das Konzept der Masterkurven eine Möglichkeit, diese trotzdem zu bestimmen.

Voraussetzung zur Bestimmung der unbekanntenen Viskosität eines viskoelastischen Materials bei der Temperatur  $\tilde{T}$  in Abhängigkeit des Kristallgehaltes ist es, daß zumindest *eine* Viskosität bei *der* Temperatur  $\tilde{T}$  und bei *einem* Kristallgehalt bekannt ist und daß sich die Form des Spektrums der Gläser bei einer Veränderung des Kristallgehaltes *nicht* verändert.

Werden alle Masterkurven mit ein und derselben normierten Kreisfrequenzachse des Gla-

ses, von dem die Viskosität bekannt ist, aufgetragen (Abb. 6.5, S.74 und Abb. 6.6, S. 75)<sup>3</sup>, so ergibt sich eine horizontale Verschiebung der Masterkurven gegeneinander. Diese Verschiebung ist dadurch zu erklären, daß mit dem “falschen”  $\tau(\tilde{T})$  die Abszissen verschoben worden sind. Durch eine Rückverschiebung, welche zu einer Überdeckung der Masterkurven führt, ist es dann möglich, die unbekannt Viskositäten der Gläser mit unterschiedlichen Kristallgehalten zu bestimmen.

Zur Bestimmung der unbekannt Viskosität geht man wie folgt vor

1. Es wird von dem Glas (G1), bei dem die Viskosität bekannt ist, eine Masterkurve (M1) wie in Kap. 6.1.1 beschrieben, erstellt. Es ergibt sich somit eine speziell normierte Abszisse mit einem speziellen  $\tau(\tilde{T}) = \tau_{G1}$
2. Von dem Glas (G2) mit einer unbekannt Viskosität wird ebenfalls eine Masterkurve (M2) wie in Kap. 6.1.1 beschrieben, erstellt. Lediglich bei der Bestimmung von  $\tau(\tilde{T}) = \tau_{G2}$  tritt das Problem auf, daß die Viskosität dieses Glases nicht bekannt ist. Unter den oben aufgeführten Voraussetzungen wird jetzt anstatt von  $\tau_{G2} = \tau_{G1}$  eingesetzt. Dies führt zu einer Verschiebung von M2 gegenüber M1.
3. Durch einen Verschiebungsfaktor  $V$  wird jetzt versucht, die beiden Masterkurven zur Deckung zu bringen. Hierbei wird M1 festgehalten und M2 solange verschoben, bis beide Masterkurven übereinander liegen. Die Verschiebung von M2 wird erreicht, indem man  $\tau_{G1}$  mit  $V$  multipliziert.
4. Ist ein geeigneter Verschiebungsfaktor  $V$  gefunden, welcher M1 und M2 zur Deckung bringt, so ergibt das Einsetzen von  $\tau_{G1}V$  anstelle von  $\tau(\tilde{T})$  in Gleichung 6.9 und ein anschließendes Auflösen nach  $\eta(0, \tilde{T})$  die gesuchte Viskosität von G2 bei der Temperatur  $\tilde{T}$ .

Diese Verschiebungsmethode ist eine subjektive Anpassung, die zu Fehlern führt.

Die durch die Verschiebungsmethode berechneten Viskositäten, welche mit  $\eta_0 = 10^{11,183}$  Pa s normiert sind, können Tabelle 6.5 entnommen werden.

Um die Fehler der subjektiven Anpassung zu verringern, kann eine rechnerische Verschiebung der Masterkurven über den Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  erfolgen. Trägt man nun  $Q^{-1}$  der

---

<sup>3</sup>Es wurden weiterhin in die Abbildungen ideale Masterkurven welche optisch angepasst wurden eingetragen.

Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
1	2,6	3,3	4,6

Tabelle 6.5: Durch subjektive Verschiebung der Masterkurven berechnete normierte Viskositäten bei der Temperatur  $T = 470^\circ\text{C}$

(Fehler  $\pm 0,6$ )

Gläser auf einer speziell normierten Kreisfrequenzachse in einem  $\log(Q^{-1}) - \log(\omega\tau) -$  Diagramm auf, so ergibt sich eine horizontale Verschiebung der Masterkurven gegeneinander (Abb. 6.6, S. 75). Ermittelt man die Steigung  $\alpha$  (Tab. 6.4) und den Vorfaktor der Masterkurven mit Hilfe einer Regressionsgeraden durch die Meßdaten, so ergibt sich für alle Masterkurven eine gleiche Steigung jedoch mit unterschiedlichen Vorfaktoren, da die Form des Spektrums der Gläser mit zunehmendem Kristallgehalt unverändert bleibt und sich nur auf der speziell normierten Kreisfrequenzachse verschiebt. Es kann nun berechnet werden, welche Verschiebungsfaktoren nötig sind, um die Masterkurven zur Deckung zu bringen.

Die Regressionsgerade hat die Form

$$\log(\tilde{Q}^{-1}(\omega\tau)) = \log(b) + \alpha \log(\omega\tau) \quad (6.14)$$

mit  $b$  Vorfaktor und  $\alpha$  Steigung und  $\omega\tau$  der normierten Kreisfrequenz.

Mit dem Ergebnis, daß für alle Masterkurven die Steigung  $\alpha$  gleich ist, ergibt sich für die erste Regressionsgerade nach Gleichung 6.14

$$\log(\tilde{Q}_1^{-1}(\omega\tau_1)) = \log(b_1) + \alpha \log(\omega\tau_1) \quad (6.15)$$

und für die zweite mit demselben  $\omega\tau_1$

$$\log(\tilde{Q}_2^{-1}(\omega\tau_1)) = \log(b_2) + \alpha [\log(V) + \log(\omega\tau_1)] \quad (6.16)$$

mit  $V$  einer horizontalen Verschiebung auf der Abszisse. Mit der Bedingung, daß  $\tilde{Q}_1^{-1} = \tilde{Q}_2^{-1}$  ist bei allen  $\omega\tau_1$ , ergibt sich der gesuchte Verschiebungsfaktor  $V$  in einer doppellogarithmischen Darstellung

$$V = 10^{\alpha^{-1}(\log_{10}(b_2) - \log_{10}(b_1))} \quad (6.17)$$

Multipliziert man diesen Verschiebungsfaktor  $V$  mit dem  $\tau(\tilde{T})$  der speziell normierten Kreisfrequenz, kann aus Gleichung 6.9 die unbekannte Viskosität in Abhängigkeit vom Kristallgehalt bestimmt werden.

Dieses Verfahren auf die Masterkurven der Glasproben angewendet mit den Werten für  $b_i$  aus Tabelle 6.6 und einer gemittelten Steigung von  $\alpha = -0,514$ , ergibt die in Tabelle 6.7 berechneten Viskositäten der Glasproben bei einer Temperatur von  $T = 470^\circ\text{C}$ , welche mit  $\eta_0 = 10^{11,183}$  Pa s normiert sind.

	Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
$b$	0,851	0,542	0,492	0,406

Tabelle 6.6: Schnittpunkte mit der Ordinate bei  $\omega\tau = 1$   
(Fehler  $\pm 5\%$ )

Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
1	2,4	2,9	4,2

Tabelle 6.7: Die aus  $Q^{-1}$  berechneten normierten Viskositäten für die Gläser 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur  $T = 470^\circ\text{C}$  (Fehler  $\pm 0,4$ )

Sollte die Masterkurve keine Daten bei niedrigen normierten Kreisfrequenzen enthalten, was gleichbedeutend damit ist, daß keine Messungen bei hohen Temperaturen oder niedrigen Frequenzen vorliegen, besteht durch die Verschiebungsverfahren trotzdem die Möglichkeit, die Viskosität  $\eta$  in Abhängigkeit vom Kristallgehalt eines viskoelastischen Materials zu bestimmen.

Sollte das zu untersuchende Material die oben genannten Nebenbedingungen erfüllen, so kann bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und höheren Anregungsfrequenzen gearbeitet werden und trotzdem eine Bestimmung der Viskosität  $\eta$  in Abhängigkeit vom Kristallgehalt dieses Materials erfolgen.

Messungen bei niedrigeren Temperaturen und höheren Anregungsfrequenzen bringen Vorteile mit sich, denn sie sind materialschonender und oftmals auch leichter realisierbar.

### 6.3 Einstein-Roscoe-Formel

Eine Flüssigkeit hat eine Viskosität  $\eta_F$ . Wenn in dieser Flüssigkeit eine Vielzahl von Teilchen enthalten ist, so ergibt sich eine effektive Viskosität  $\eta_r$  der Flüssigkeit. Diese effektive

Viskosität kann aus der Einstein-Roscoe-Formel berechnet werden (Landau and Lifschitz, 1971).

$$\eta_r = \eta_F \left(1 - \frac{f}{f_m}\right)^{-\Theta} \quad (6.18)$$

mit  $f$  der Teilchenanzahl in einem Einheitsvolumen in Prozent ( $f < 0.3$  (Dingwell et al., 1993)),  $f_m$  einer Konstanten, welche von der Packung der Teilchen in der Flüssigkeit und den geometrischen Abmessungen dieser Teilchen bestimmt wird und  $\Theta$  einer Konstanten, die vom Achsenverhältnis der Teilchen abhängt.

Für eine zufällige Packung und Orientierung der Teilchen ist die Konstante  $f_m \approx 0,62$ . Mit einer Zunahme des Achsenverhältnisses der Teilchen ( $R_{min}/R_{max}$ ) von 1 zu 10 variiert  $f_m$  zwischen 0,62 und 0,84 (Dingwell et al., 1993).

Für ein Achsenverhältnis ( $R_{min}/R_{max}$ ) von 1,0–2,0 variiert die Konstante  $\Theta$  von 2,5–2,91 (Dingwell et al., 1993).

Bei den  $Li_2Si_2O_5$ -Kristallen in den Glasproben mit einem Achsenverhältnis von 1,5 ergibt sich durch eine lineare Interpolation für  $f_m = 0,623$  und für  $\Theta = 2,7$ .

Somit wird Gleichung 6.18 mit einer Viskosität von  $\eta_F = \eta_0 = 10^{11,18}$  Pa s für das Glas 0 bei einer Temperatur von  $T = 470^\circ C$  zu

$$\eta_r = \eta_0 \left(1 - \frac{f}{0,632}\right)^{-2,7} \quad (6.19)$$

Trägt man die experimentell gefundenen, normierten Viskositäten (Tab. 6.7, 6.5 und 5.2) zusammen mit der normierten effektiven Viskosität  $\frac{\eta_r}{\eta_0}$  in Abhängigkeit des Kristallgehaltes auf, so erhält man Abbildung 6.7 (S. 76).

Aus Abbildung 6.7 ist ersichtlich, daß die theoretisch berechnete effektive Viskosität  $\eta_r$  aus Gleichung 6.19 innerhalb der Fehlerbalken der experimentell gefundenen Viskositäten liegt.

An Hand des Kurvenverlaufes der berechneten effektiven Viskosität  $\eta_r$  ist erkennbar, daß ein Kristallgehalt von 5% zu einer signifikanten (5% Niveau) Erhöhung der effektiven Viskosität  $\eta_r$  führt und ein Kristallgehalt von 25% zu einer vier mal höheren Viskosität.

Die berechneten Viskositäten bestätigen die Zunahme der effektiven Viskosität  $\eta_r$  in einem Kristallgehaltbereich von 19-27% um den Faktor 2,4 - 4,2.

Es kann somit geschlußfolgert werden, daß durch die Einstein-Roscoe-Formel 6.19 theoretisch der Anstieg der Viskosität der Glasproben in Abhängigkeit des Kristallgehaltes berechnet werden kann.

Hierdurch folgt, daß eine Vernachlässigung der Änderung der Viskosität in Bezug auf den Kristallgehalt nur bis zu einem Kristallgehalt von 5 % zulässig ist, da sonst signifikante (5 % Niveau) Fehler auftreten.

In Abbildung 6.7 (S. 76) fallen die unterschiedlich großen Fehlerbalken des Kristallgehaltes auf. Hierzu ist anzumerken, daß bei der Bestimmung der "gemessenen Viskosität" nur die letzten drei Werte des Datenmaterials benutzt wurden (vgl. Kap. 5.1.2). Da zu diesem Zeitpunkt das Torsionsexperiment fast beendet war, kann angenommen werden, daß in den Glasproben der ermittelte Wert für den Kristallgehalt *nach* dem Torsionsexperiment vorzufinden ist. Hierdurch wird der Fehler im Kristallgehalt nur durch die Integrationsmethode hervorgerufen. Es ergibt sich somit ein Fehler von  $\pm 1$  im Kristallgehalt.

Bei den beiden anderen Bestimmungsmethoden der Viskosität wurde das gesamte Datenmaterial verwendet. Da sich während des Torsionsexperimentes der Kristallgehalt verändert hat, kann keine genau Zuordnung der ermittelten Viskosität in bezug auf den Kristallgehalt erfolgen. Eine Überlappung der Fehlerbalken für den Anfangs- und Endkristallgehalt ergibt sich, wenn der Fehler im Endkristallgehalt auf  $-8$  angesetzt wird. Durch die Integrationsmethode ergibt sich ein Fehler im Kristallgehalt von  $\pm 1$ . Somit ergibt sich ein asymmetrischer Fehlerbalken von  $+1 / - 8$ .

Abschließend kann gesagt werden, daß entweder durch die beiden Verschiebungsverfahren oder durch die Einstein-Roscoe-Formel die Viskosität in Abhängigkeit des Kristallgehaltes in Lithiumdisilikatglas ermittelt werden kann. Hierdurch ist materialschonendes Arbeiten möglich, d.h. rheologischen Untersuchungen können bei niedrigeren Temperaturen oder höheren Anregungsfrequenzen durchgeführt werden. Ob diese drei Möglichkeiten der Bestimmung auch auf andere Silikatgläser/schmelzen angewendet werden können, müssen weiterführende Untersuchungen zeigen.

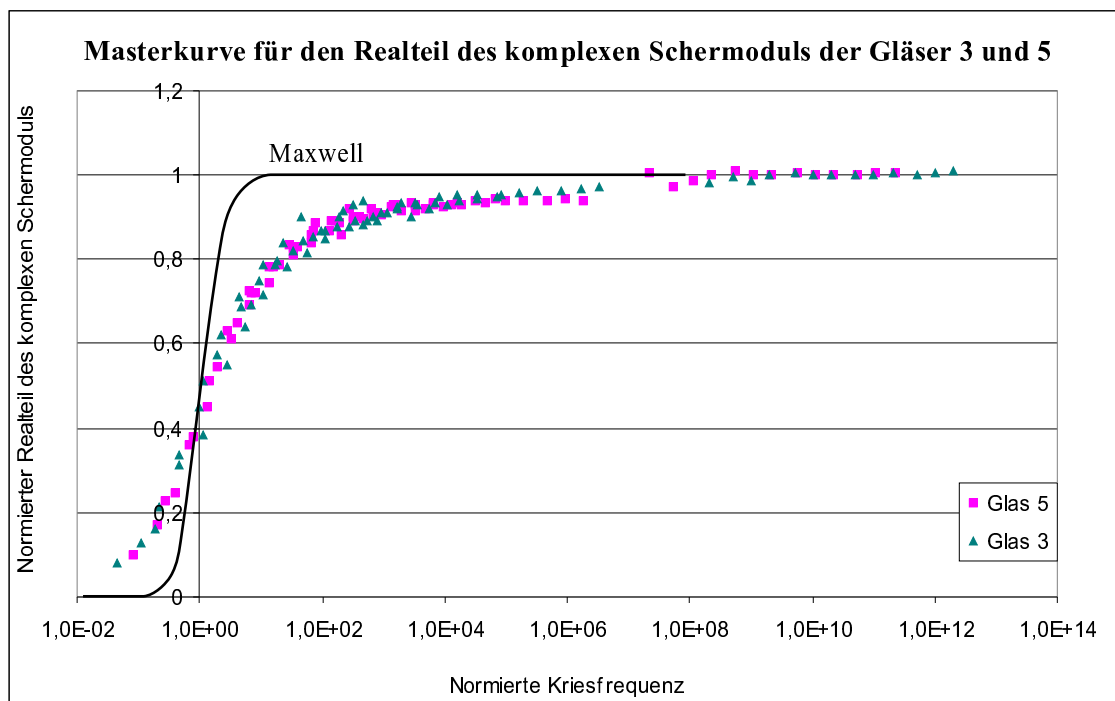
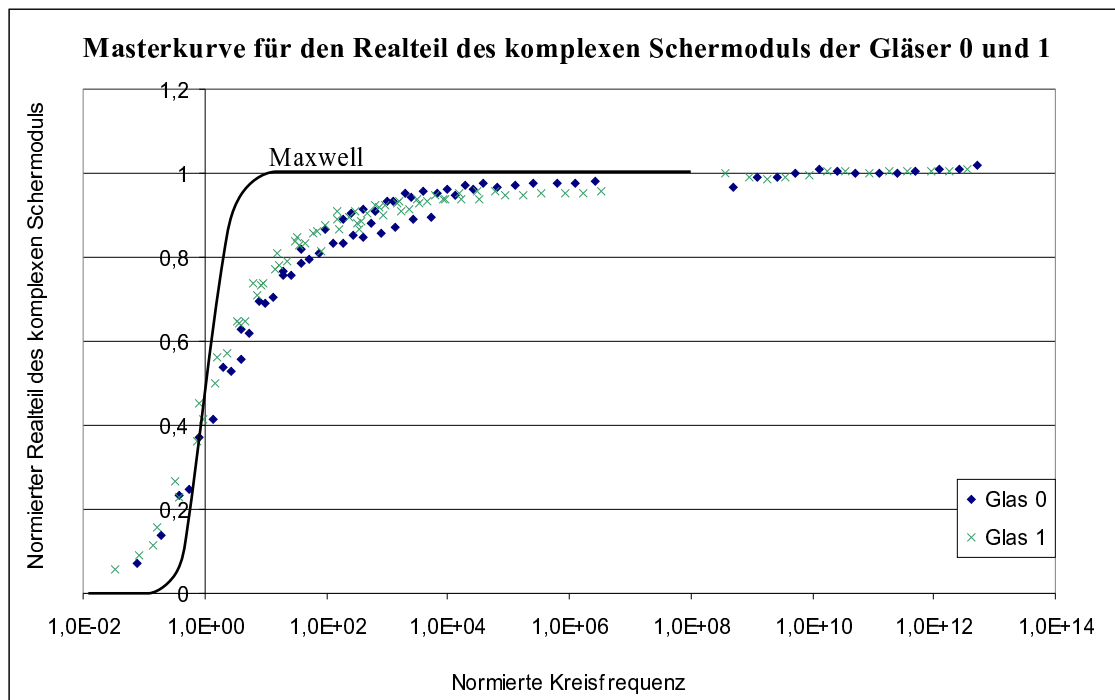


Abbildung 6.2: Masterkurven für den Realteil des komplexen Schermoduls der Gläser 0 und 1 (oben) und der Gläser 3 und 5 (unten) nach Gleichung 6.11



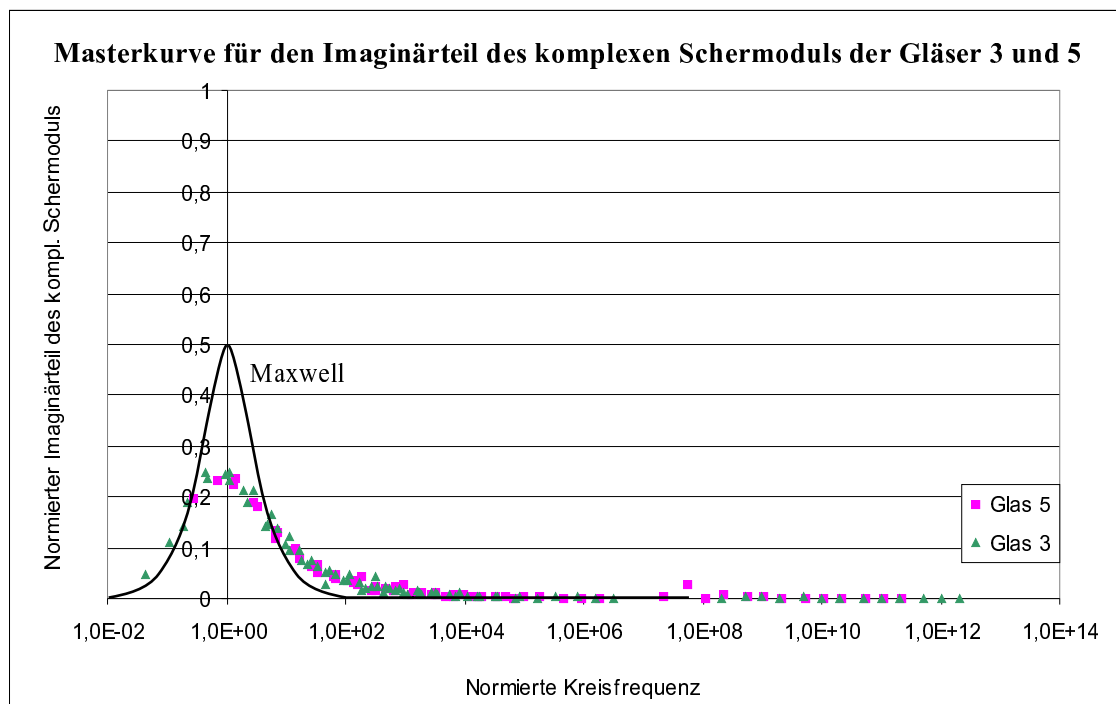
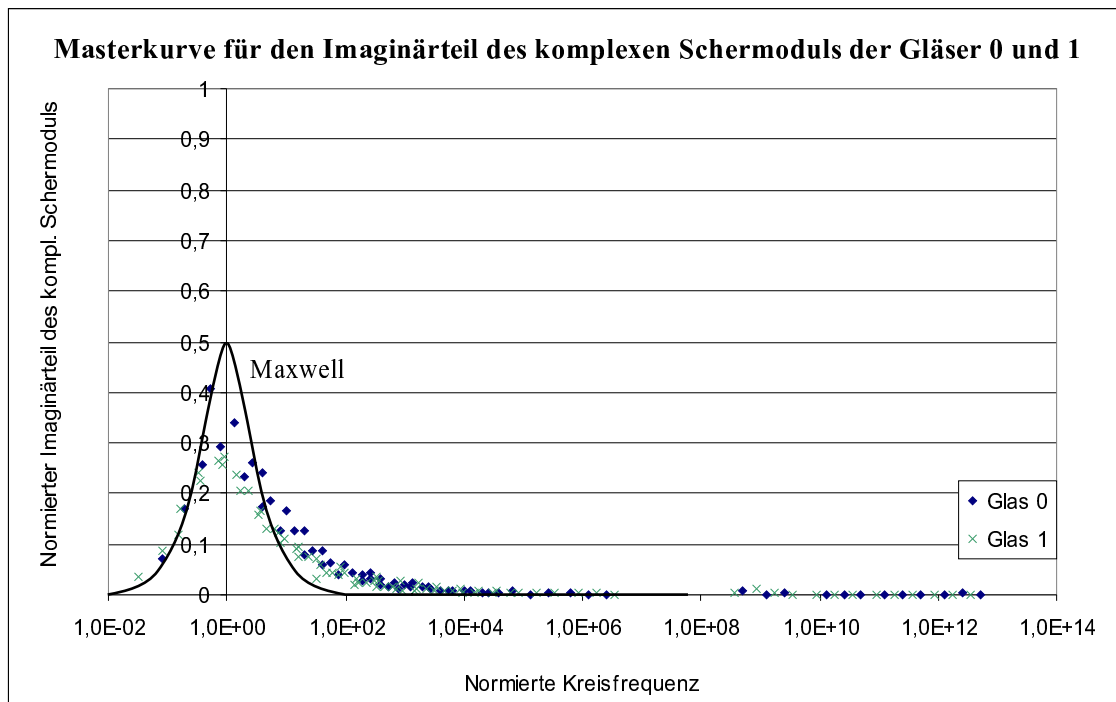


Abbildung 6.3: Masterkurven für den Imaginärteil des komplexen Schermoduls der Gläser 0 und 1 (oben) und 3 und 5 (unten) nach Gleichung 6.11.

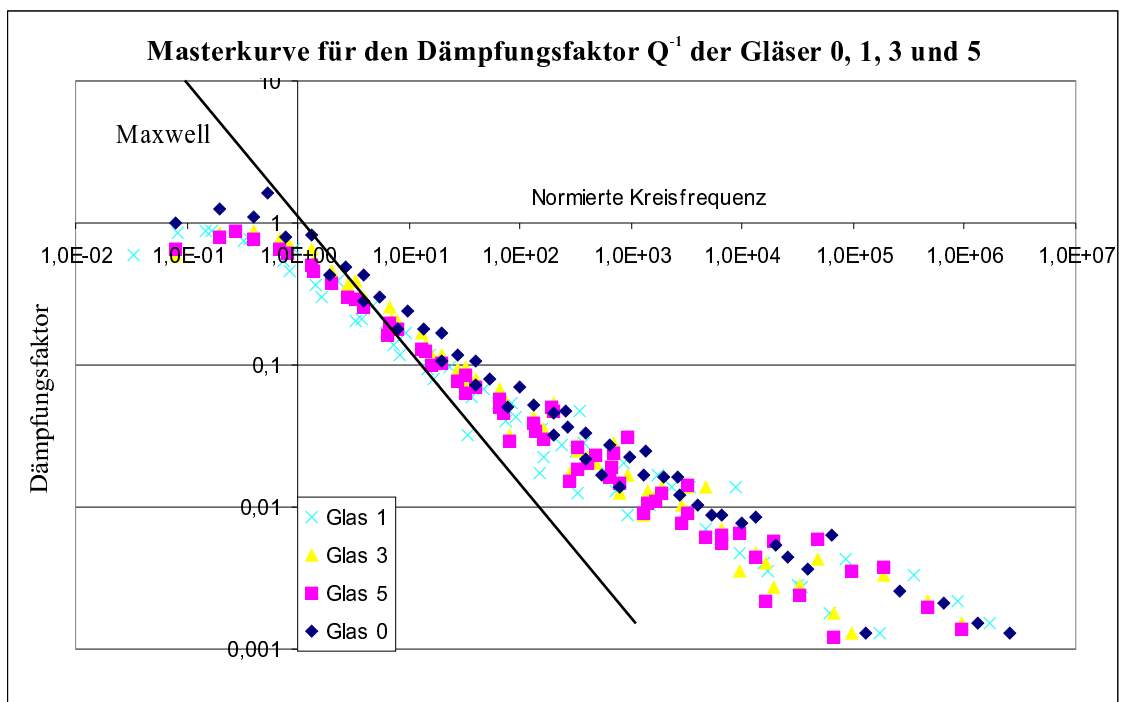


Abbildung 6.4: Masterkurven für den Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  mit normierter Kreisfrequenzachse nach Gleichung 6.11

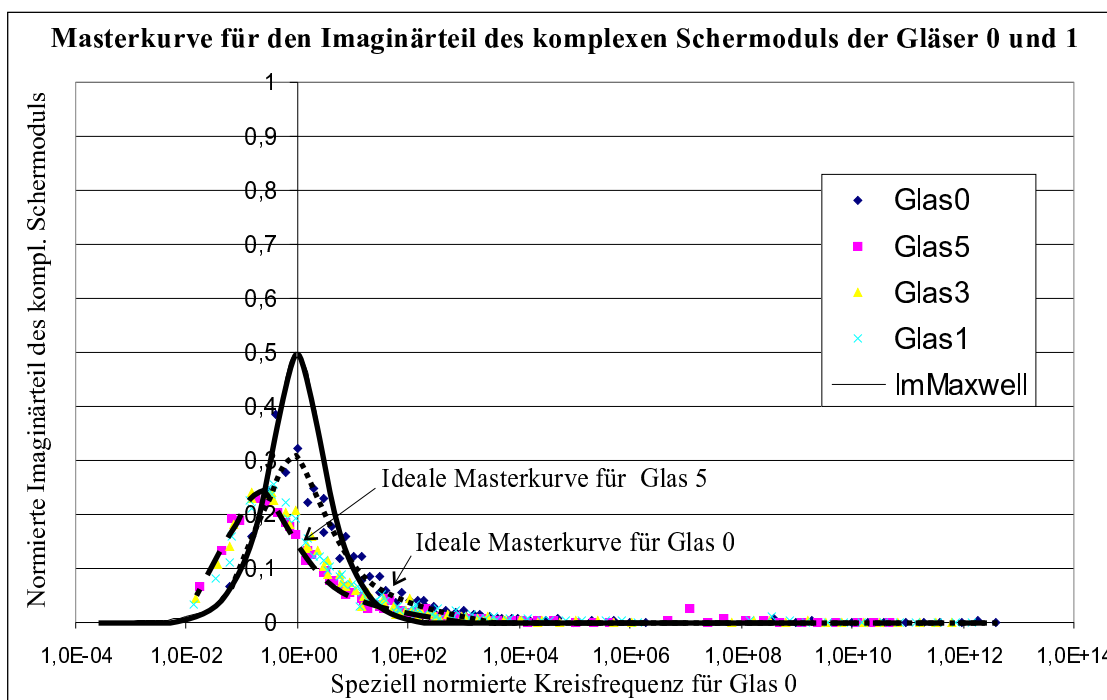
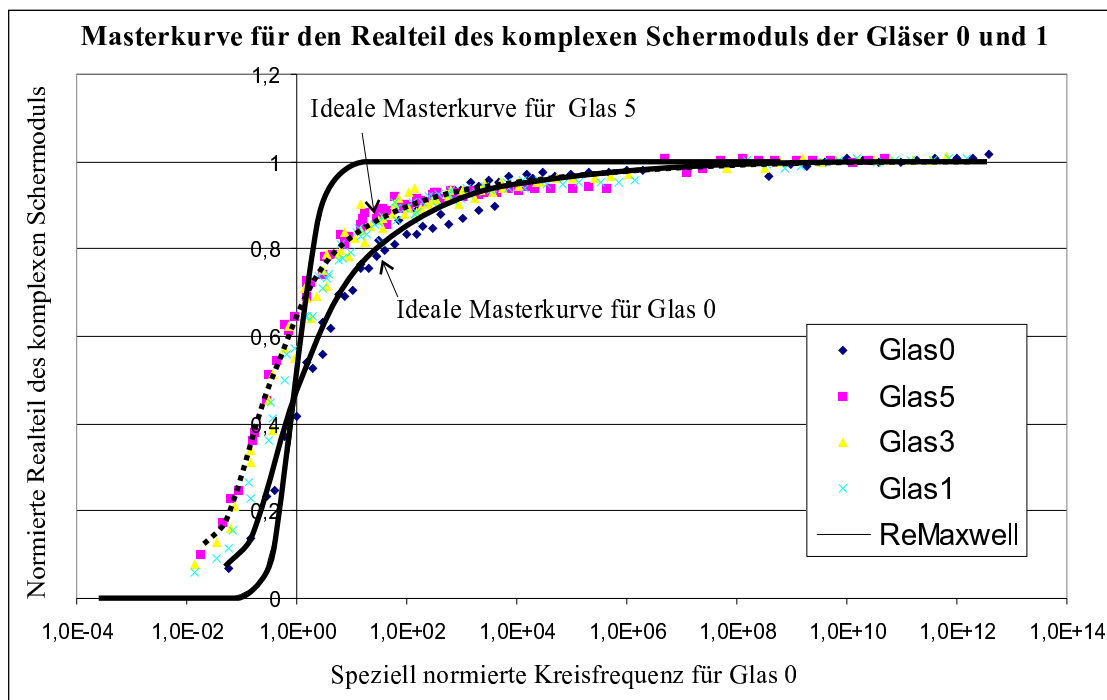


Abbildung 6.5: Masterkurven des Real- und Imaginärteils des komplexen Schermoduls für die Gläser 0, 1, 3 und 5 aufgetragen mit der speziell normierten Kreisfrequenz von Glas 0

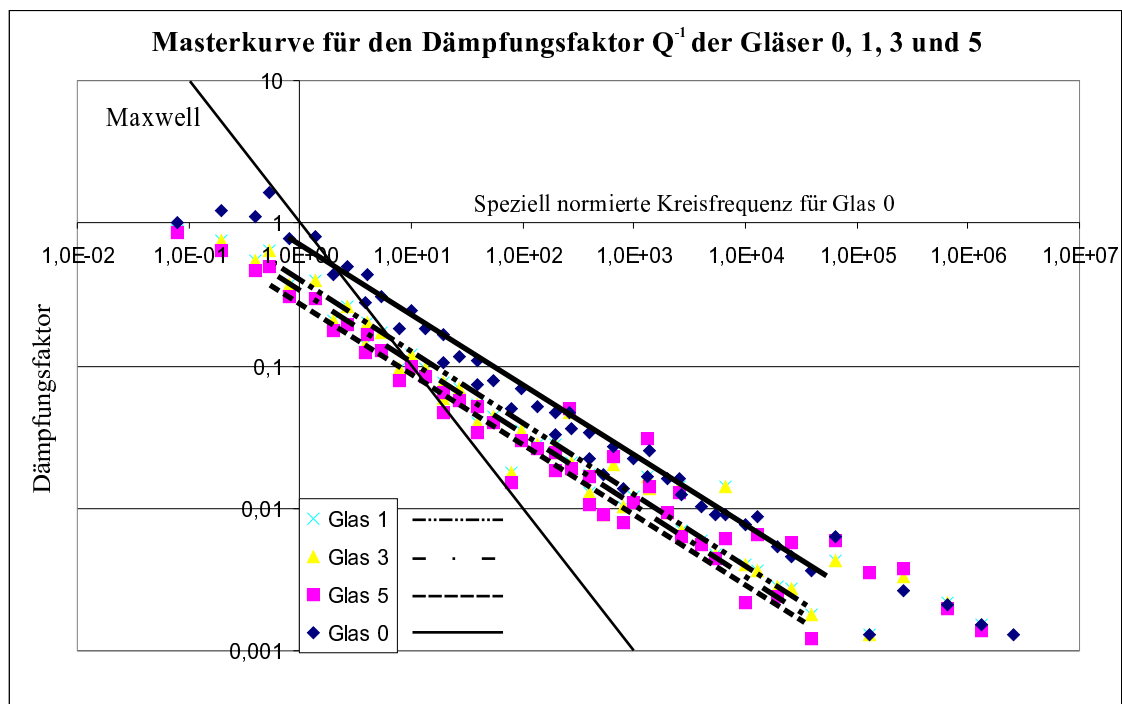


Abbildung 6.6: Masterkurven der Dämpfung der Gläser 0, 1, 3 und 5 aufgetragen mit der speziell normierten Kreisfrequenz von Glas 0

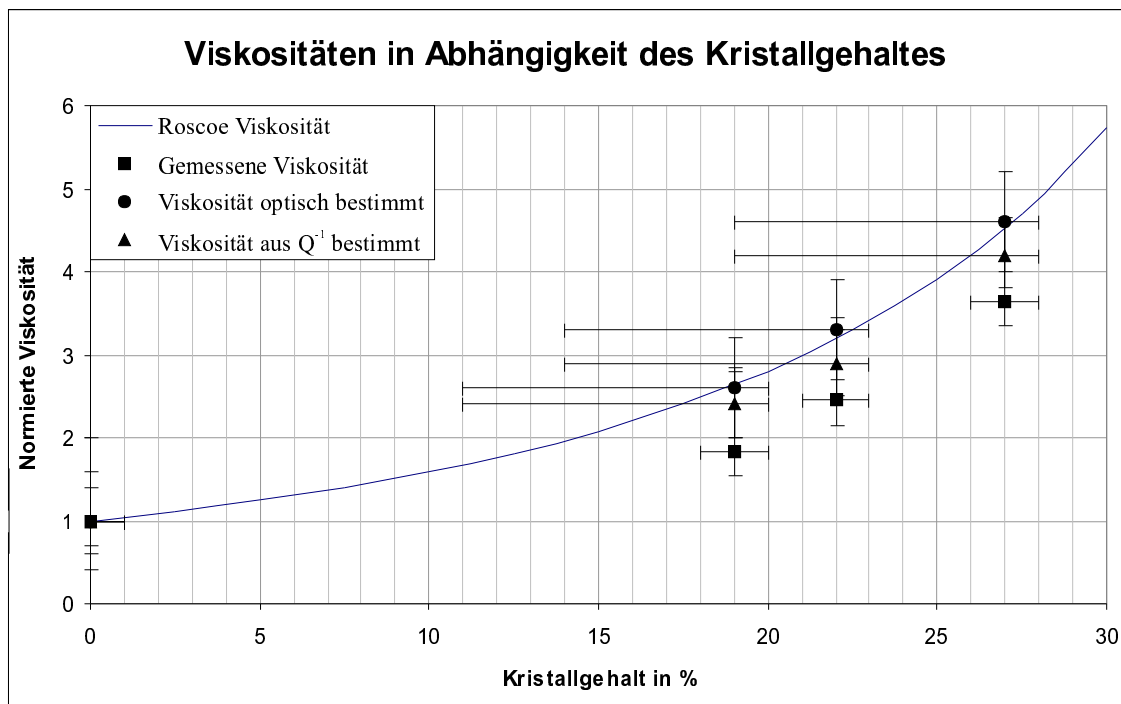


Abbildung 6.7: Experimentell gefundene, normierte Viskositäten für die Gläser 0, 1, 3 und 5 und die nach Gleichung 6.19 berechnete effektive Viskosität (Roscoe Viskosität)

# Literaturverzeichnis

- Don L. Anderson and J. Bernard Minster. The frequency dependence of  $q$  in the earth and implications for the mantle rheology and Chandler wobble. *The Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 58:431–441, 1979.
- N. Bagdassarov, D. Laporte, and A. B. Thompson. *Physics and chemistry of partially molten rocks*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- Dr. H.J. Bartsch. *Mathematische Formeln*. Buch und Zeit-Verlagsgesellschaft, Köln, 1992.
- H. Berckhemer. *Grundlagen der Geophysik*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1990.
- H. Berckhemer, W. Kampmann, E. Aulbach, and H. Schmeling. Shear modulus and  $Q$  of forsterite and dunitite near partial melting from forced-oscillation experiments. *Physics of the earth and planetary interiors*, 29:30–41, 1982.
- R. Brückner and J. Deubener. Description and interpretation of the two phase flow behavior of melts with suspended crystals. *Journal of non-crystalline solids*, 209:283–291, 1997a.
- R. Brückner and J. Deubener. Influence of nucleation and crystallisation on the rheological properties of lithium disilicate melt. *Journal of non-crystalline solids*, 209:96–111, 1997b.
- R. Brückner, J. Deubener, and I. Hasdemir. Crystallisation of lithium di- and metasilicate solid solutions from  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 39(5):253–257, 1998.
- R. Brückner, J. Deubener, and M. Sternitzke. Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 163: 1–12, 1993.

- Dingwell, Bagdassarov, Bussod, and Webb. Magma rheology. *Experiments at high pressure and applications to the Earths Mantle*, 21:162–166, 1993.
- William N. Findley, James S. Lai, and Kasif Onaran. *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials*. Dover Publications, INC., New York, 1989.
- Dr. Hugo Freund. *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*. Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1986.
- I. Jackson. Progress in the experimental study of seismic wave attenuation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 23:375–406, 1993.
- W. Kampfmann. Elastische und anelastische Eigenschaften von Dunit bei hohen Temperaturen und seismischen Frequenzen. Master's thesis, J.W. Goethe Universität Frankfurt a.M., Institut für Meteorologie und Geophysik, 1980.
- L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik Hydrodynamik*. Akademie Verlag, Berlin, vi edition, 1971.
- G. Marin. *Rheological Measurement*, volume 2. Chapman and Hall, London, 1998.
- G. Müller. Rheological properties and velocity dispersion of a medium with power-law dependence of  $q$  on frequency. *Journal of Geophysics*, 54:20–29, 1983.
- Prof. E.D. Schmitter. Rechnergestützte Analyse und Darstellung von Daten. Internet, 1997. <http://www.we.fh-osnabrueck.de/fbwe/vorlesung/dev2/node2.html>.
- Horst Scholze. *Glas Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer Verlag, Berlin, 1988.
- Schott. Schott technische Gläser; Physikalische und chemische Eigenschaften, 1999. Firmenprospekt der Firma Schott.
- H. Vogel. *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin, 18. edition, 1995.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Spannungs- und Dehnungsverlauf sowie Phasenverschiebung . . . . .	11
2.2	Schematische Zeichnung eines Maxwell Körpers . . . . .	15
2.3	Maxwell Körper unter oszillierender Anregung . . . . .	17
2.4	Grundprinzip einer Torsion . . . . .	18
3.1	Volumenkontraktion einer Schmelze bei einer Abkühlung . . . . .	24
3.2	Ebene Darstellung eines $SiO_2$ -Kristallgitters . . . . .	25
3.3	Ebene Darstellung eines $SiO_2$ -Netzwerks . . . . .	26
3.4	Schematischer Verlauf der Viskosität . . . . .	27
3.5	Freie Keimbildungsenthalpie $\Delta G(r)$ . . . . .	28
3.6	Typischer Wachstumsratenverlauf von Keimen und Kristallen . . . . .	31
3.7	Schematische Abbildung der Glasprobe . . . . .	32
4.1	Schematische Zeichnung der Torsionsmaschine . . . . .	37
4.2	Temperaturprofil längs des TM-Ofens . . . . .	42
5.1	Meßergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1 und 5 . . . . .	46
5.2	Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1 und 5 . . . . .	47
5.3	Meßergebnis des Realteils der komplexen Viskosität . . . . .	48
5.4	Schematische Zeichnung des Viskositätsverlaufs . . . . .	52
5.5	Meßergebnisse der Dämpfung $Q^{-1}$ für Glas 0 . . . . .	54



<i>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</i>	80
6.1 Schematische Darstellung der Lage der $(\omega_i, T_i)$ -Wertepaare . . . . .	59
6.2 Masterkurven für den Realteil des komplexen Schermoduls der Gläser . . .	71
6.3 Masterkurven für den Imaginärteil des komplexen Schermoduls der Gläser	72
6.4 Masterkurven für den Dämpfungsfaktor $Q^{-1}$ . . . . .	73
6.5 Masterkurven des Real- und Imaginärteils des komplexen Schermoduls . .	74
6.6 Masterkurven der Dämpfung der Gläser 0, 1, 3 und 5 . . . . .	75
6.7 Experimentell gefundene, normierte Viskositäten für die Gläser 0, 1, 3 und 5 und die nach Gleichung 6.19 berechnete effektive Viskosität (Roscoe Viskosität) . . . . .	76
C.1 Meßergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 422°C (unten) . . . . .	94
C.2 Meßergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei den Temperaturen 446°C (oben) und 458°C (unten) . . . . .	95
C.3 Meßergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C (oben) und der Glasproben 1, 3 und 5 bei der Temperatur 480°C (unten) . . . . .	96
C.4 Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 422°C (unten) . . . . .	97
C.5 Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei den Temperaturen 446°C (oben) und 458°C (unten) . . . . .	98
C.6 Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C und der Glasproben 1, 3 und 5 bei der Temperatur 480°C (unten) . . . . .	99
C.7 Meßergebnisse des Realteils der Viskosität der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 422°C (unten) . . . . .	100
C.8 Meßergebnisse des Realteils der Viskosität der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei den Temperaturen 446°C (oben) und 458°C (unten) . . . . .	101

C.9 Meßergebnisse des Realteils der Viskosität der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C und der Glasproben 1, 3 und 5 bei der Temperatur 480°C (unten) . . . . . 102

# Tabellenverzeichnis

3.1	Chemische Zusammensetzung des Glasblocks . . . . .	32
3.2	Theoretische und reale Zeiten für die Keimbildung in den Testplättchen . .	34
3.3	Verweilzeiten der Glasproben 0, 1, 3 und 5 im Hochtemperaturofen . . . .	35
3.4	Kristallvolumenanteile der Kontrollplättchen 0, 1, 3 und 5 . . . . .	36
3.5	Länge der $a$ -, $b$ - und $c$ - Achse in $\mu m$ und das Achsenverhältnis $a : b$ der Kristalle vor den Torsionsexperimenten . . . . .	36
4.1	Temperaturen [ $^{\circ}C$ ] der Torsionsexperimente der Glasproben 0, 1, 3 und 5. .	43
4.2	Abmessungen der Glasproben 0, 1, 3 und 5 und der Stäbe 1 und 2 . . . . .	44
4.3	Winkelkalibrations- und Drehmomentkalibrationswert . . . . .	44
5.1	Betrag des unrelaxierten komplexen Schermoduls $ G^*(\omega) $ . . . . .	50
5.2	Viskosität $\eta_0$ bei $T = 470^{\circ}C$ und Exponent $k$ . . . . .	52
5.3	Steigungen für den Realteil der Viskosität . . . . .	53
5.4	Steigung von $Q^{-1}$ . . . . .	53
5.5	Kristallvolumenanteile der Glasproben 0, 1, 3 und 5 . . . . .	55
5.6	Ergebnisse der multilineareren Regression für die Konstanten A, B und $\alpha$ . .	56
5.7	Aktivierungsenergie $E_a$ bestimmt aus multilinearer Regression . . . . .	57
6.1	Konstante $C$ aus der Regressionsgeraden . . . . .	60
6.2	Berechnete Aktivierungsenergie [kJ] der Diffusion . . . . .	60
6.3	$\tau(\tilde{T})$ bestimmt nach Gleichung 6.9 . . . . .	62

6.4	Steigungen $\alpha$ der $Q^{-1}$ -Regressionsgeraden . . . . .	64
6.5	Durch subjektive Verschiebung der Masterkurven berechnete normierte Viskositäten bei der Temperatur $T = 470^\circ C$ . . . . .	67
6.6	Schnittpunkte mit der Ordinate bei $\omega\tau = 1$ . . . . .	68
6.7	Die aus $Q^{-1}$ berechneten normierten Viskositäten für die Gläser 0, 1, 3 und 5	68
A.1	Prozentualer Kristallgehalt der Glasproben vor den Torsionsexperimenten.	85
A.2	Prozentualer Kristallgehalt der Glasproben nach den Torsionsexperimenten.	85

# Anhang A

## Fehlerrechnung

Die Formeln für die Fehlerbetrachtung stammen aus Bartsch (1992)

### A.1 Fehler der Meßwerte

#### A.1.1 Meßwerte der Torsionsmaschine

Genauigkeit der Messung des Betrages des komplexen Schermoduls

$$\Delta |G_F^*| \text{ Festkörper : } \pm 1 \text{ GPa}$$

$$\frac{\Delta |G_V^*|}{|G^*|} \text{ Viskoser Körper : } \pm 1 \%$$

Genauigkeit der Messung der Phasenverschiebung des komplexen Schermoduls

$$\frac{\Delta \phi_F}{\phi_F} \text{ Festkörper: } \pm 0,5 \%$$

$$\frac{\Delta \phi_V}{\phi_V} \text{ Viskoser Körper: } \pm 0,1 \%$$

Somit ergibt sich ein maximaler Fehler der Messung des komplexen Schermoduls mit

$$\delta_{maxG^*} = \left| \frac{\Delta_{max} G^*}{G^*} \right| \leq \sum_{v=1}^n \Delta x_v \left| \frac{\partial f}{f} \right| \quad (\text{A.1})$$

mit  $f = |G^*| e^{i\phi}$  zu

$$\delta_{maxG_F^*} \leq \left| \frac{\Delta |G_F^*|}{|G^*|} \right| + |i\Delta\phi_F| = \frac{\Delta |G_F^*|}{|G^*|} + \Delta\phi_F = 4,5 \% \quad (\text{A.2})$$

$$\delta_{\max G_V^*} \leq \left| \frac{\Delta |G_V^*|}{|G^*|} \right| + |i\Delta\phi_V| = \frac{\Delta |G_V^*|}{|G^*|} + \Delta\phi_V = 1.1\% \quad (\text{A.3})$$

### A.1.2 Kristallgehalt

Die Längenmessung erfolgte bei einer Vergrößerung von 200.

An Hand des Eichstreifens der Firma Zeiss konnten die Skalenteile (*Skt*) im Okular eindeutig Längen zugeordnet werden. Es ergibt sich folgender Zusammenhang

$$L = 50 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm} = 100 \text{ Skt} \pm 0,5 \text{ Skt} \quad (\text{A.4})$$

Die einzelnen Kristallgrenzen konnten auf 1 *Skt* genau bestimmt werden.

Für jede Probe wurden 5 unabhängige Messungen durchgeführt.

Messung	Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
1	0	5	11	17
2	0	6	11	17
3	0	7	9	17
4	0	5	10	16
5	0	8	10	17

Tabelle A.1: Prozentualer Kristallgehalt der Glasproben vor den Torsionsexperimenten.

Messung	Glas 0	Glas 1	Glas 3	Glas 5
1	0	19	23	27
2	0	17	23	27
3	0	19	22	28
4	0	21	21	26
5	0	20	22	27

Tabelle A.2: Prozentualer Kristallgehalt der Glasproben nach den Torsionsexperimenten.

Es ergibt sich aus den Tabellen A.1 und A.2, daß für den Kristallgehalt  $\Gamma$  ein Fehler von  $\pm 1\%$  auftritt.

Wegen der großen Diskrepanz zwischen dem Anfangs- und dem Endkristallgehalt wird bei Berechnungen die sich auf das gesamte Datenmaterial beziehen, ein Fehler bei der Bestimmung des Kristallgehaltes von  $-8$  bis  $+1$  angegeben.

Wird hingegen Datenmaterial verwendet, welches aus der letzten Meßreihe stammt, so wird der Fehler reduziert auf  $\pm 1$ , da angenommen werden kann, daß sich in diesem letzten Stadium der Kristallgehalt nicht stark verändert hat.

### A.1.3 Kristallgröße

Die Kristallachsenmessung erfolgt mit dem Mikroskop bei einer Vergrößerung von 200. Mit Hilfe der Gleichung A.4 und bei einer fünffachen Messung jeder Achse kann der Fehler der Längenbestimmung der Kristallachsen mit  $\pm 0,1 \mu m$  angegeben werden.

### A.1.4 Temperatur

Das zur Messung verwendete Temperaturmeßgerät ist ein Meßgerät der Güteklasse 1,5. Die verwendeten Thermolemente haben ebenfalls eine Güteklasse von 1,5. Somit ist der relative Fehler der Temperaturmessung  $\pm 1,5\%$ .

## A.2 Fehler der aus den Meßwerten berechneten Größen

### A.2.1 Abschätzung des Fehlers der Viskosität.

Der Fehler der Viskosität kann abgeschätzt werden. Es gilt (Kap. 2.3, S. 18)

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad (\text{A.5})$$

Für den maximalen Fehler eines Quotienten gilt mit  $y = c x_1/x_2$ ,  $x_2 \neq 0$

$$\delta_{max} \leq |c| \left[ \left| \frac{\Delta x_1}{x_1} \right| + \left| \frac{\Delta x_2}{x_2} \right| \right] \quad (\text{A.6})$$

mit  $x_1 \neq 0$ .

Somit folgt für den maximalen Fehler der Viskosität  $\delta_{max\eta}$

$$\delta_{max\eta} \leq \frac{\Delta \eta^*}{\eta^*} = |-i| \left[ \delta_{max G_F^*} + \left| \frac{\Delta \omega}{\omega} \right| \right] = 4,5\% + 1\% = 5,5\% \quad (\text{A.7})$$

### A.2.2 Abschätzung des Fehlers des Dämpfungsfaktors $Q^{-1}$

Der Dämpfungsfaktor  $Q^{-1}$  ist gegeben durch

$$Q^{-1} = \tan\phi$$

Somit wirkt sich ein Fehler der Messung der Phasenverschiebung  $\phi$  direkt auf  $Q^{-1}$  aus.

Der maximale Fehler in  $Q^{-1}$  ist am größten, wenn große Phasenverschiebungen  $\phi$  gemessen werden.

Mit Gleichung A.1 und  $f = \tan\phi$  ergibt sich für den Fehler in  $Q^{-1}$

$$\delta_{maxQ^{-1}} \leq \Delta\phi \frac{1 + \tan^2\phi}{\tan\phi} = \frac{0,5\phi}{100} \frac{1 + \tan^2\phi}{\tan\phi} = 1\% \quad (\text{A.8})$$

### A.2.3 Abschätzung des Fehlers für die Relaxationszeit $\tau$

Die Relaxationszeit  $\tau_0$  ist gegeben durch

$$\tau_0 = \frac{\eta(0, T_0)}{|G_\infty^*|} \quad (\text{A.9})$$

Der maximale relative Fehler  $\delta_{max\tau_0}$  von  $\tau_0$  ist somit gegeben durch

$$\delta_{max\tau_0} \leq \frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} = \delta_{maxG_F^*} + \delta_{max\eta} = 4,5\% + 5,5\% = 10\% \quad (\text{A.10})$$



# Anhang B

## Sonstiges

### B.1 Multilineare Regression

Das folgende Perl-Script Schmitter (1997) rechnet eine multilineare Regression von Meßdaten durch. Die Meßdaten müssen in der Form  $y, x_1, x_2, \dots, x_n$  vorliegen. Wobei  $y$  die Ergebnisvariable und die  $x_i$  die Variablen sind. Aufruf des Skriptes mit

```
>perl multireg.pl daten.txt
```

Die Ausgabe erfolgt im Format

$$\textit{Konstante} + \textit{Faktor}_1x_1 + \textit{Faktor}_2x_2 + \dots + \textit{Faktor}_ix_i$$

Die Berechnung des Fehlers kann mit Hilfe des Perl-Skriptes “fehler.pl” bestimmt werden. Hierzu ist die Ausgabe von “multireg.pl” in das Perl-Script “fehler.pl” bei “#Eingabe aus der Ausgabe von multilinreg.pl” einzufügen. Der Aufruf erfolgt mit

```
>perl fehler daten.txt
```

Die Ausgabe des Fehlers erfolgt im Format

Feldnummer	Berechneter Wert	Differenz zw. realem und berechnetem Wert
------------	------------------	---

```
>Angabe des mittleren quadr. Fehlers.
```

Es folgt das Script multireg.pl:

```
# multireg.pl -Multiple lineare Regression auf Datei yxx.dat
```

```

# Aufruf: perl multireg.awk yxx.dat
# Dateiaufbau: y x1 x2 x3 ...
# Einlesen und Matrix fuellen
while ($line=<ARGV>) {
chop($line);
@Fld = split(' ', $line, 9999);
if ($Fld[0] ne '#') {
if ($Fld[##Fld]==')') { $q = ##Fld -1;}
else { $q = ##Fld; }
$yin = $Fld[0];
$xin{0} = 1.0;
for ($k = 1; $k <= $q; $k = $k + 1) { $xin{$k} = $Fld[$k]; }
for ($j = 1; $j <= $q + 1; $j = $j + 1) {
for ($k = $j; $k <= $q + 1; $k = $k + 1) {
$a{$j, $k} = $a{$j, $k} + $xin{$j - 1} * $xin{$k - 1};
$a{$k, $j} = $a{$j, $k}; }
$c{$j} = $c{$j} + $yin * $xin{$j - 1}; }}
# for ($j=1; $j<=$q+1; $j=$j+1)
# { for ($k=1; $k<=$q+1; $k=$k+1) { printf("%12.5f ", $a{$j,$k}); }
# printf("%12.5f\n", $c{$j});
# }
$n = $q + 1;
# Loesung des Normalgleichungssystems
$tol = 1e-24;
# Vorwaartselimination
for ($k = 1; $k < $n; $k = $k + 1) {
for ($i = $k + 1; $i <= $n; $i = $i + 1) {
# Zeilen-Pivotisierung
$pivot = $k;
$maxa = &fabs($a{$k, $k});
for ($l = $k + 1; $l <= $n; $l = $l + 1) {
$dummy = &fabs($a{$l, $k});
if ($dummy > $maxa) {
$maxa = $dummy;
$pivot = $l; } }
if ($maxa < $tol) {
print 'System kann nicht geloest werden!';

```

```

    exit; }
    if ($pivot != $k) {
    for ($j = $k; $j <= $n; $j = $j + 1) {
    $dummy = $a{$pivot, $j};
    $a{$pivot, $j} = $a{$k, $j};
    $a{$k, $j} = $dummy; }
    $dummy = $c{$pivot};
    $c{$pivot} = $c{$k};
    $c{$k} = $dummy; }
    # Pivottisierung beendet
    $factor = $a{$i, $k} / $a{$k, $k};
    for ($j = $k + 1; $j <= $n; $j = $j + 1) {
    $a{$i, $j} = $a{$i, $j} - $factor * $a{$k, $j}; }
    $c{$i} = $c{$i} - $factor * $c{$k};}
    # Rueckwaertssubstitution;
    }
    if (&fabs($a{$n, $n}) < $tol) { print 'System kann nicht geloest werden!';exit;}
    $X{$n} = $c{$n} / $a{$n, $n};
    for ($i = $n - 1; $i >= 1; $i = $i - 1) {$sum = 0;
    for ($j = $i + 1; $j <= $n; $j = $j + 1) {$sum = $sum + $a{$i, $j} * $X{$j};}
    $X{$i} = ($c{$i} - $sum) / $a{$i, $i};}
    # Ausgabe
    printf "\n";
    printf ' %f + (%f)*$x1 ', $X{1}, $X{2};
    if ($q > 1) {
    for ($k = 3; $k <= $n; $k = $k + 1) {
    printf '+ (%f)*$x%d ', $X{$k}, $k - 1;}}
    printf "\n";
    sub fabs {
    local($X) = @_;
    (($X > 0) ? $X : -$X);}
    sub pot {
    local($X, $n) = @_;
    for ($res = 1; $n > 0; $n = $n - 1) {
    $res = $res * $X;}
    $res;}

```

Es folgt das Script "fehler.pl"

```
# yf.pl - mittlerer quadr. y-Fehler
# Aufruf: perl yf.pl yxx.dat (vergl. multireg.pl)
while ($line=<ARGV>) {
  chop($line);
  @Fld = split(' ', $line, 9999);
  if ($Fld[0] ne '#') {
    $n = $n + 1;
    $r = &p($Fld[1], $Fld[2], $Fld[3], $Fld[4],
    $Fld[5], $Fld[6], $Fld[7], $Fld[8]);
    $a = $Fld[0] - $r;
    printf "%3d%10.3f%10.3f\n", $n, $r, $a;
    $f = $f + $a ** 2; } }
printf "%3dTupel,mittl. quadr. Fehler: %10.3f\n", $n, sqrt($f / $n);
sub p {
  local($x1, $x2) = @_ ;
  #Eingabe aus der Ausgabe von multilinreg.pl
  20.580540 + (-132722.9386)*$x1 + (-0.513794)*$x2
}
```

## B.2 Technische Daten der Torsionsmaschine

Entwickelt von: Prof. H. Berckhemer

Gebaut: 1982

Frequenzbereich: 20 Hz bis  $10^{-3}$  Hz

Temperaturbereich: Raumtemperatur bis 1350 °C

Druck: 1 atms

Genauigkeit der Messung des Verformungswinkels: 0,5 mrad

Genauigkeit der Messung des Drehmomentes:  $10^{-3}$  Nm

Resultierende Genauigkeit der Messung des Schermoduls:

Festkörper :  $\pm 0,1$  GPa

Viskoser Körper :  $\pm 1$  %

Genauigkeit des Frequenzgenerators: 1 %

### **B.3 Integrationsmethode zur Bestimmung des Volumenanteils einer Komponente in einem Gesamtvolumen**

Bei der Integrationsmethode zur Bestimmung des Kristallgehaltes werden auf einer bestimmten Länge  $L$  die prozentualen Anteile der verschiedenen Komponenten bestimmt. Hierzu werden die einzelnen Längen der Materialien aufsummiert und durch die gesamte Länge  $L$  geteilt. Hierdurch erhält man den prozentualen Anteil der einzelnen Materialien an der Gesamtmenge. Eine genaue Beschreibung dieses Verfahrens ist in Freund (1986) zu finden.

# Anhang C

## Darstellung der Meßdaten

Auf den nachfolgenden Seiten sind die gewonnenen Meßergebnisse der Torsionsexperimente für ausgewählte Temperaturen, bei denen mindestens drei Meßreihen mit verschiedenen Gläsern vorliegen, dargestellt. Diese Temperaturen sind 350°C, 422°C, 446°C, 458°C und 470°C. Als erstes ist der Betrag des frequenzabhängigen komplexen Schermoduls  $G^*(\omega)$  (Gleichung 2.38) dargestellt, dann die gemessene frequenzabhängige Phasenverschiebung  $\phi$ , der Realteil der frequenzabhängigen komplexen Viskosität  $\eta^*$  (Gleichung 2.21) für die Temperatur 470 °C und für Glas 0 und 5 die Temperaturabhängigkeit des Dämpfungsfaktors  $Q^{-1}$  (Gleichung 2.39). Bei allen Abbildungen ist auf der Abszisse die Anregungsfrequenz  $f = \frac{1}{2\pi}\omega$  logarithmisch im Frequenzbereich von  $10^{-3}$  Hz bis 100 Hz dargestellt.

Die Meßfehler sind in diesem und den nachfolgenden Kapiteln in allen Abbildungen übersichtshalber weggelassen worden. Eine Abschätzung der Meßfehler ist in Anhang A vorgenommen worden. Zur Orientierung kann gesagt werden, daß die Meßfehler etwas größer sind als die in den Abbildungen verwendeten Symbole.

Der Betrag des frequenzabhängigen komplexen Schermoduls  $|G^*(\omega)|$

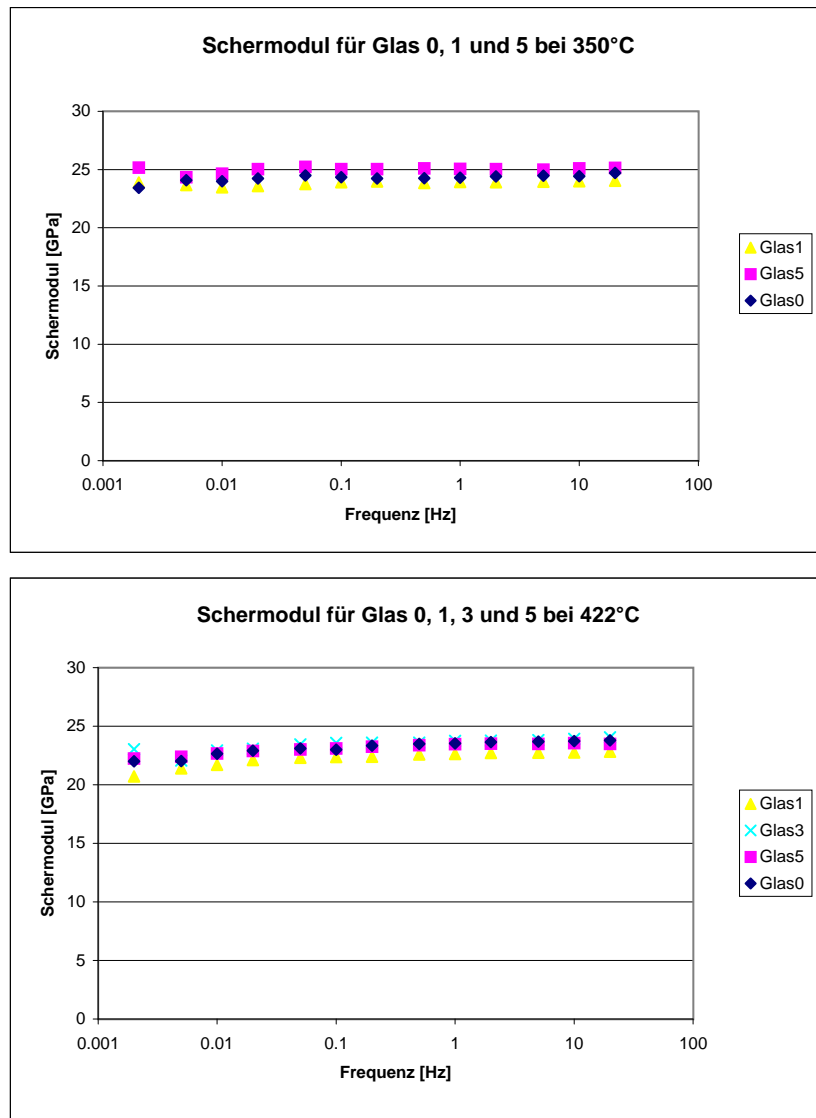


Abbildung C.1: Meßergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 422°C (unten)

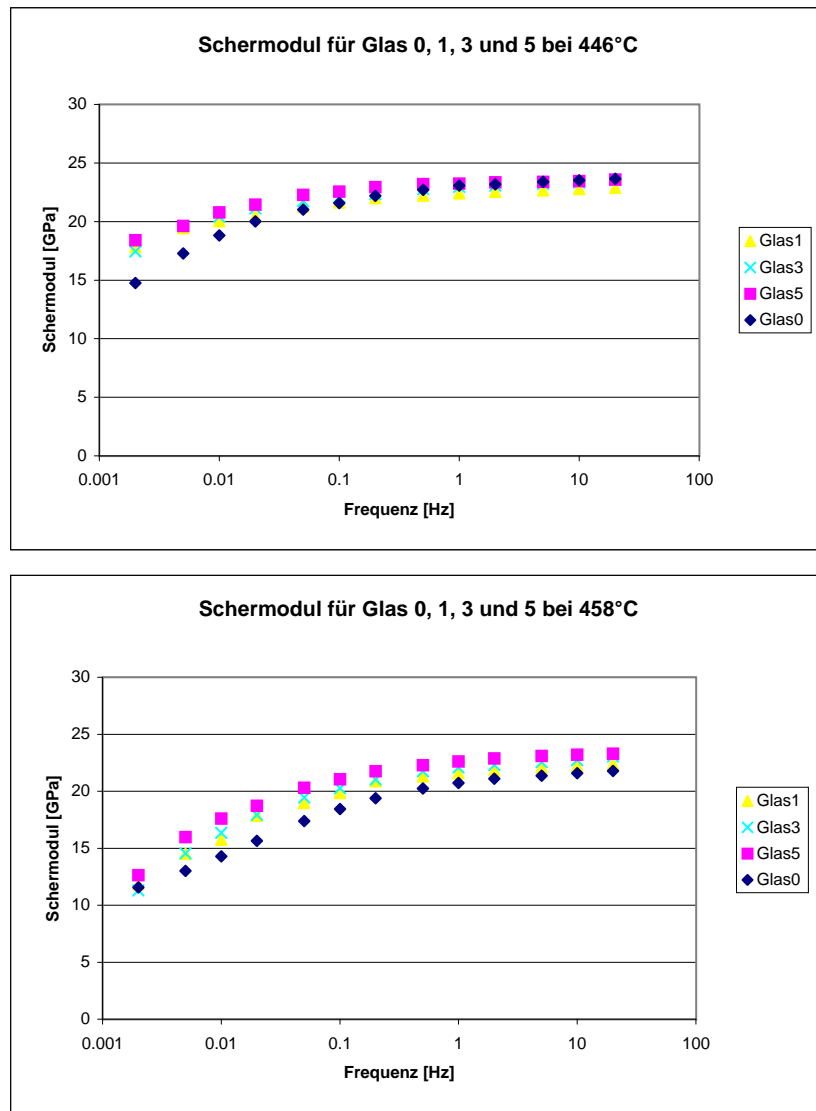


Abbildung C.2: Meßergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei den Temperaturen 446°C (oben) und 458°C (unten)



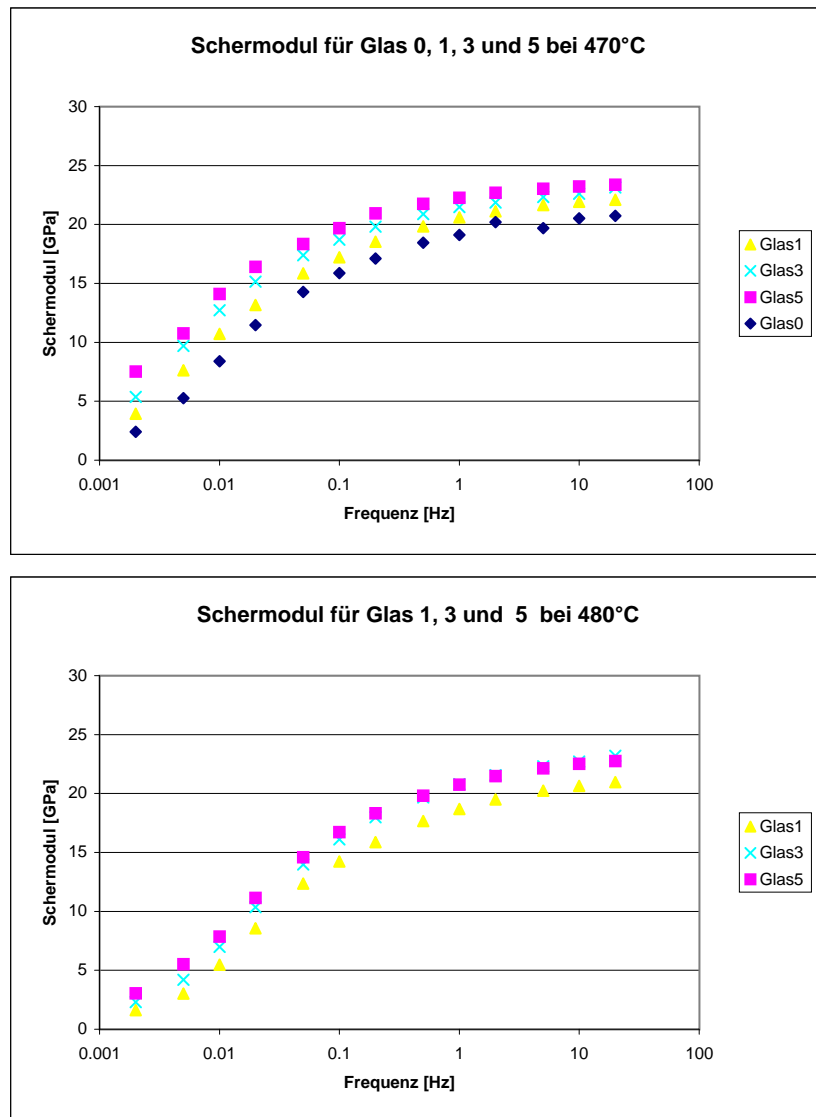


Abbildung C.3: Meßergebnisse des Schermoduls der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C (oben) und der Glasproben 1, 3 und 5 bei der Temperatur 480°C (unten)

Die frequenzabhängige Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen der Spannung  $\sigma$  und der Dehnung  $\epsilon$ .

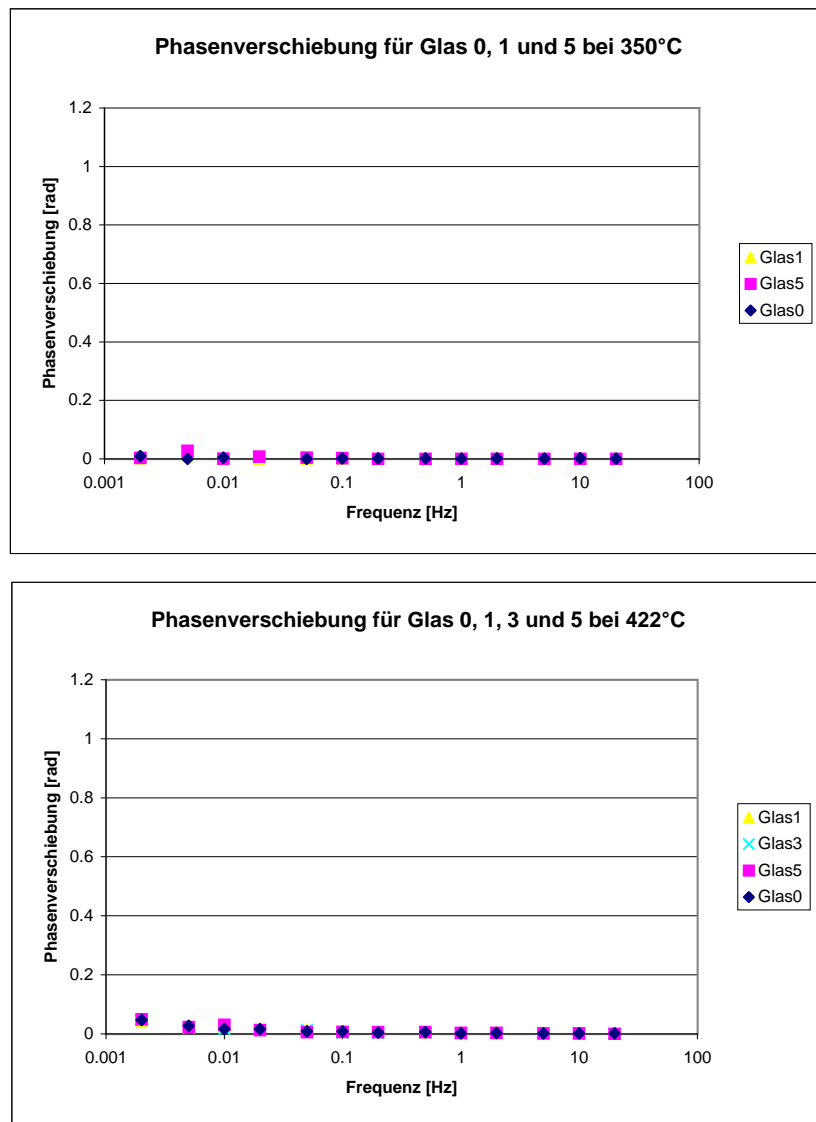


Abbildung C.4: Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 422°C (unten)

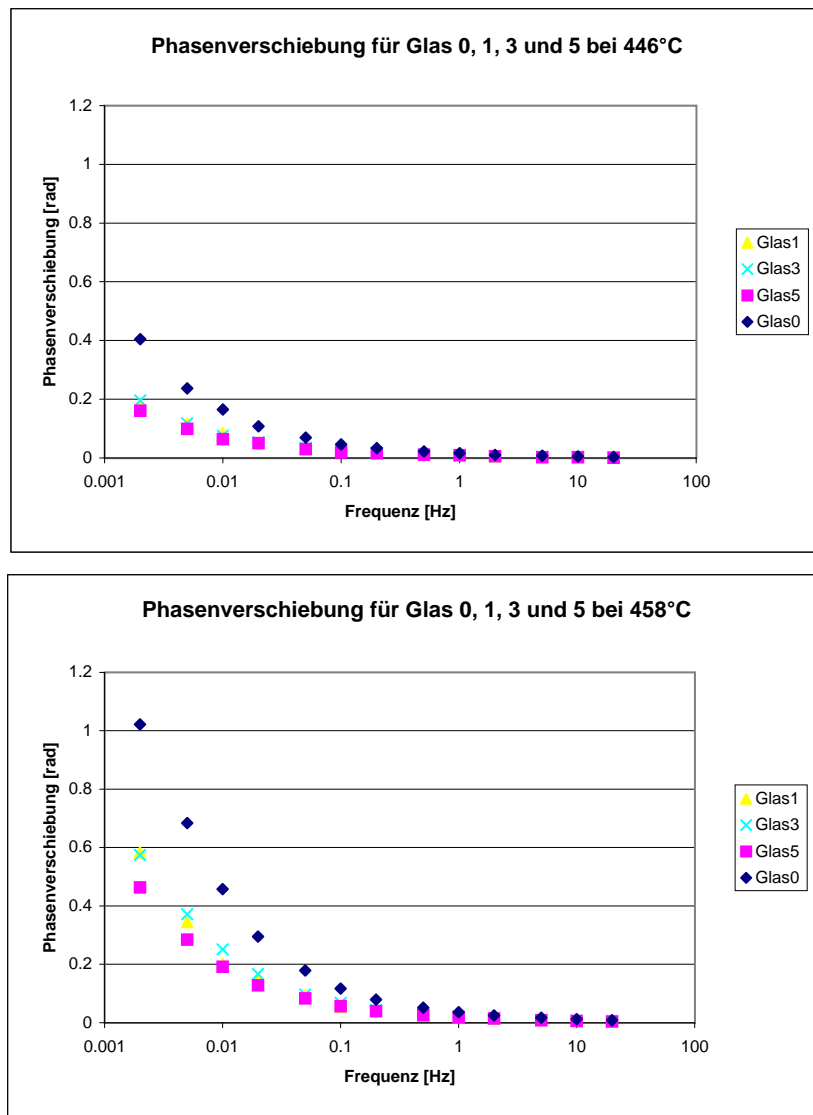


Abbildung C.5: Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei den Temperaturen 446°C (oben) und 458°C (unten)

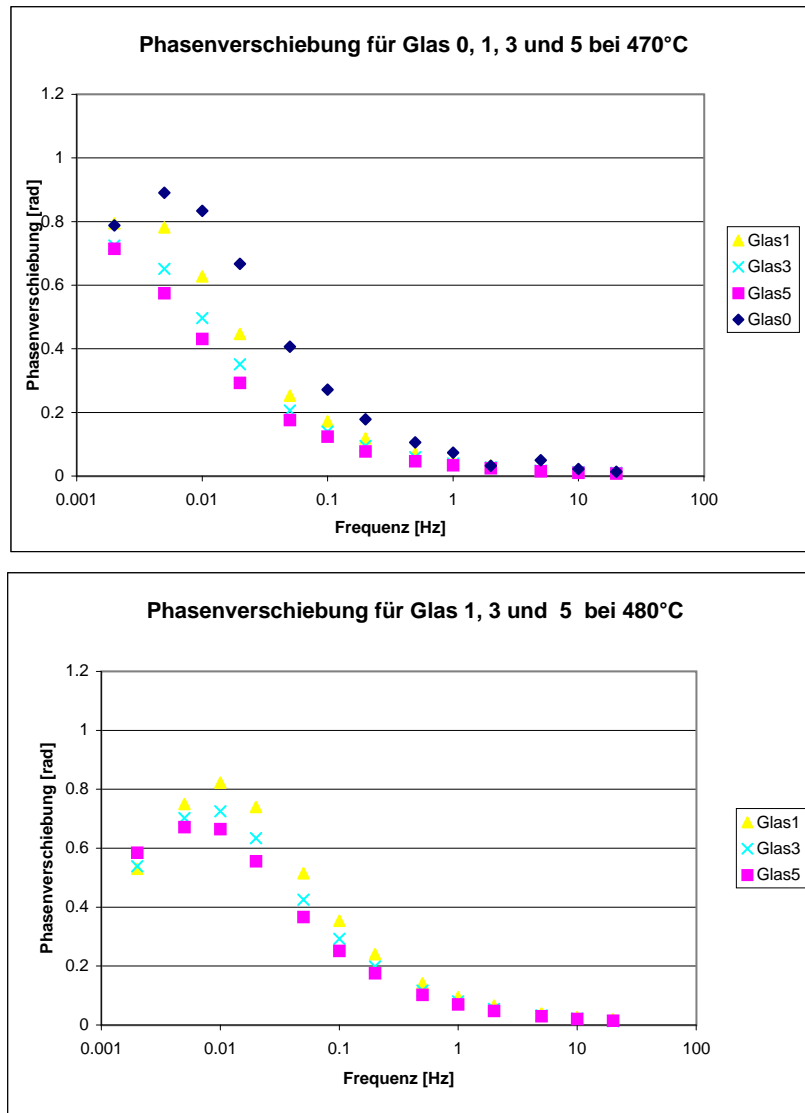


Abbildung C.6: Meßergebnisse der Phasenverschiebung der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C und der Glasproben 1, 3 und 5 bei der Temperatur 480°C (unten)

Der frequenzabhängige Realteil der komplexen Viskosität  $\eta^*$ .

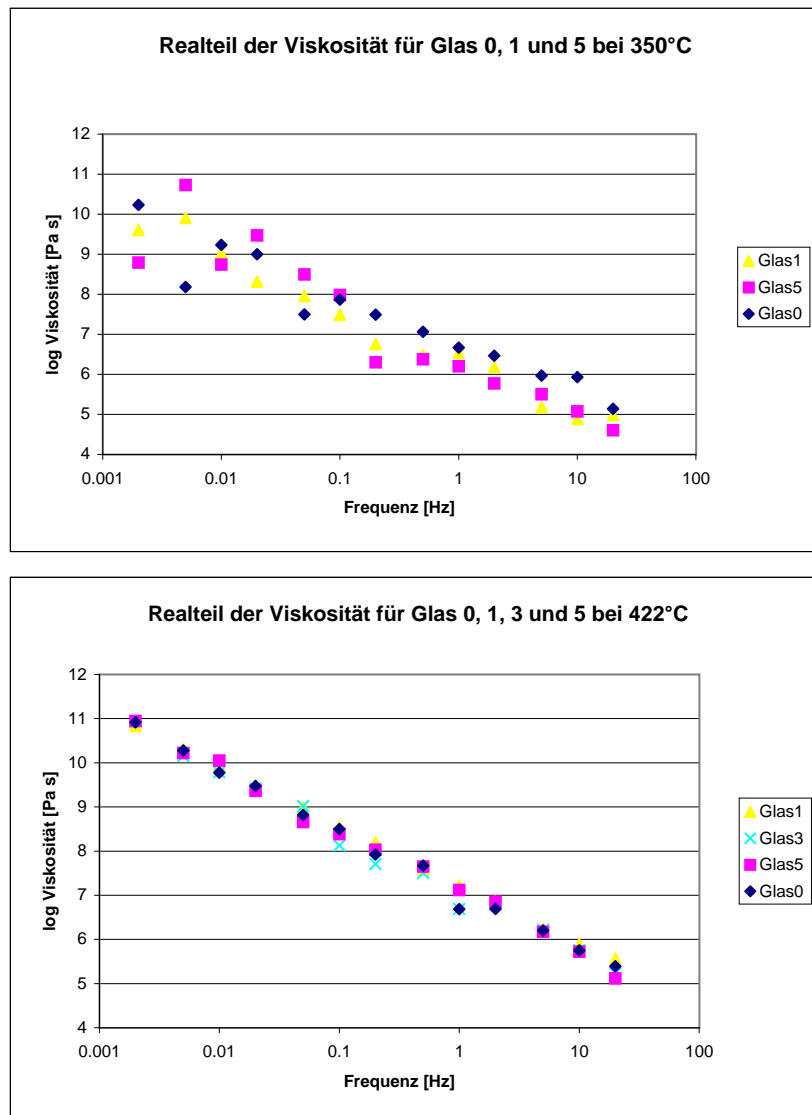


Abbildung C.7: Meßergebnisse des Realteils der Viskosität der Glasproben 0, 1 und 5 bei der Temperatur 350°C (oben) und der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 422°C (unten)

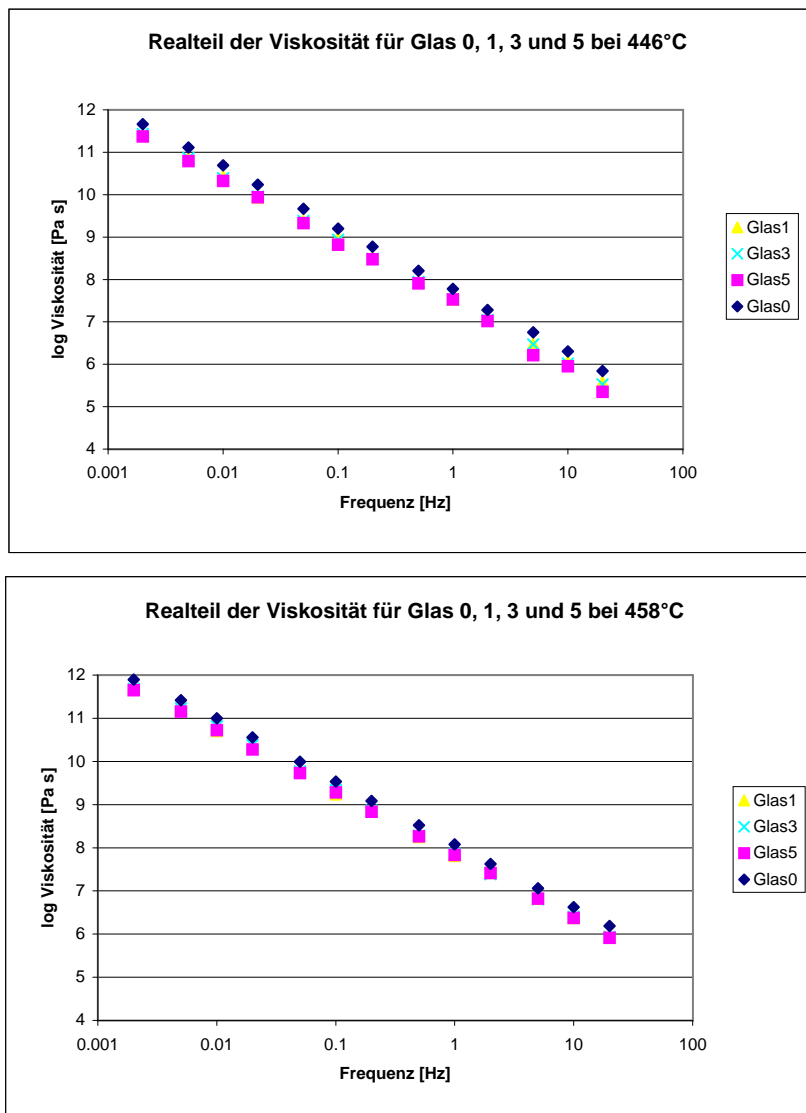


Abbildung C.8: Meßergebnisse des Realteils der Viskosität der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei den Temperaturen 446°C (oben) und 458°C (unten)

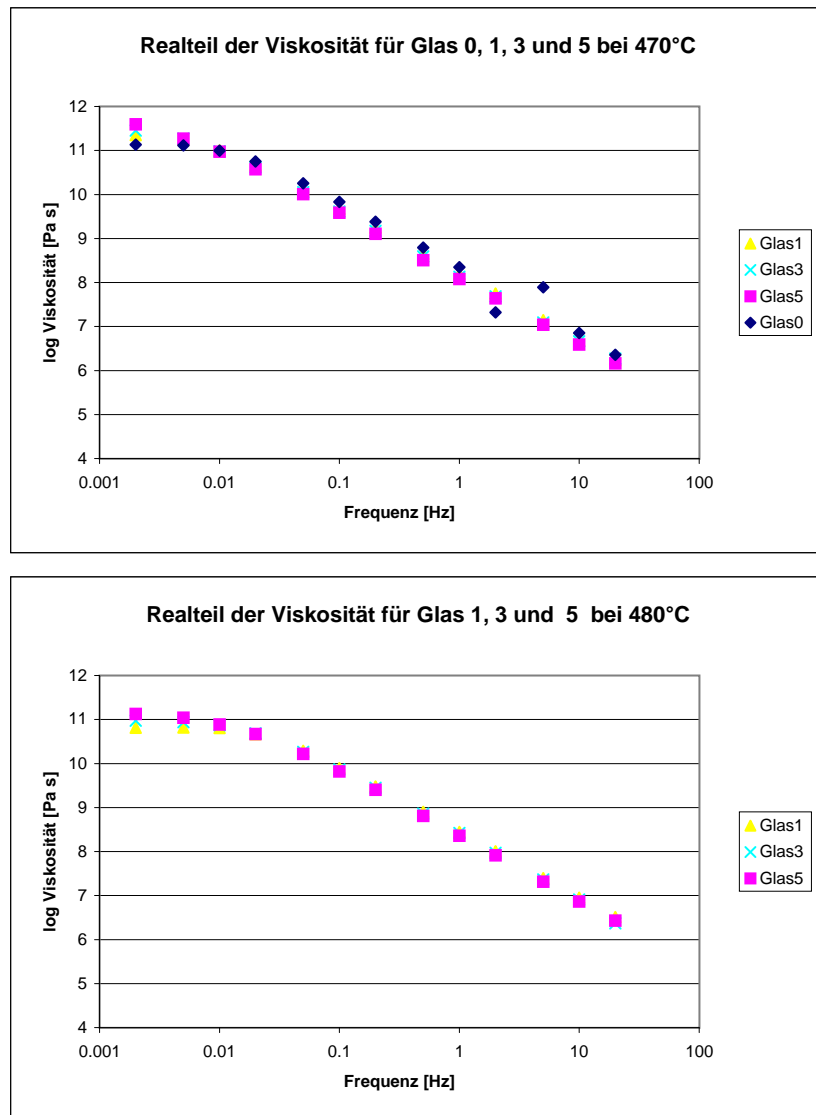


Abbildung C.9: Meßergebnisse des Realteils der Viskosität der Glasproben 0, 1, 3 und 5 bei der Temperatur 470°C und der Glasproben 1, 3 und 5 bei der Temperatur 480°C (unten)

# Danksagung

Hiermit möchte ich allen Beteiligten danken, die mich während meines Studiums begleitet haben, mich in meinen Entscheidungen unterstützten und mir bei der Bewältigung des Studiums geholfen haben.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. H. Schmeling, Herrn Dr. N. Bagdassarov und Frau Dr. G. Marquart für die gute und effiziente Betreuung während meiner Studien- und Diplomzeit,

S. Grigull und M. Haas für den moralischen Beistand in aussichtslosen Situationen, für die weitreichenden Diskussionen, welche nicht nur über Geophysik geführt wurden sowie dem Aufzeigen, daß neben dem Studium auch noch eine andere Welt existiert,

Dipl. geophys. M. Thorwart, F. Dinter, C. Niederhöfer, T. Ruedas, R. Strobel und D. Weiß für die hilfreichen Tips im Umgang mit Linux, Unix und Windows 95/98,

Dr. L. Fink, Dr. M. James, Dr. L. Schröpfer, Dipl. ing. J. Deubener und Dipl. geophys. J. Maumus für die hilfreiche Unterstützung.

Abschließend noch ein großes Dankeschön an meine Eltern Renate und Dieter Müller und an meine Oma für ihre liebevolle, moralische und finanzielle Unterstützung und an Tanja Lehmann für ihr Verständnis, welches sie während der gesamten Studien- und Diplomzeit aufbrachte.



Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Benutzung der angegebenen Literatur angefertigt habe.

Frankfurt, den 21.12.2000