Mechanische Spektroskopie an vulkanischen Gläsern

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Dipl. Geophys. Norman Wagner
geboren am 4. Juni 1973 in Schleiz/Thüringen

Gutachter

1. Prof. Dr. K. Heide
2. Prof. Dr. G. Jentzsch
3. Prof. Dr. J. Deubener

Tag der Disputation: 04.02.2004

...für Katja und Aaron.

„Zwei Gefahren bedrohen immerfort die Welt:
die Ordnung und die Unordnung“.

Paul Valèry (1871-1945)

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **vii**

1 Einleitung **1**
1.1 Einführung 1
1.2 Zum Konzept der Arbeit 3
1.3 Historisches 5

I Grundlegende Zusammenhänge **7**

2 Silikatische Gläser und Schmelzen **9**
2.1 Glasübergang 9
2.2 Struktur 18
2.3 Transportprozesse 25

3 Grundlagen der mechanischen Relaxation **33**
3.1 Lineare Elastizitätstheorie 33
3.2 Lineare Rheologische Stoffgesetze 38
3.3 Relaxationszeitverteilung 45
3.3.1 Einzelner Relaxationsprozess 45
3.3.2 Parallele Relaxationsprozesse 53
3.4 Strukturrelaxation in silikatischen Gläsern und Schmelzen 53
3.4.1 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit und Viskosität 55
3.4.2 Vergleich natürlicher Schmelzsysteme 71
3.4.3 Fragilität 72
3.5 Berechnung der Relaxationszeit multikomponenter Schmelzen 73
3.5.1 Trockene Schmelzen 74
3.5.2 Die Rolle der Volatile 75
3.5.3 Die Rolle des Redoxzustandes von Eisen 79

II Experimentelle Untersuchungen **83**

4 Probencharakterisierung **85**
4.1 Vulkanische Gläser 85
4.2 Synthetische Gläser 87
4.3 Messmethoden zur Probencharakterisierung 87

5 Mechanische Spektroskopie **89**
5.1 Messmethodik Biegependel . . . 91
5.2 Messmethodik Torsionspendel . . . 100
5.3 Auswertung der mechanischen Spektren . . . 103
5.3.1 Biegependelexperimente . . . 103
5.3.2 Torsionsexperimente . . . 116

6 Messergebnisse **125**
6.1 Vulkanische Gläser . . . 125
6.2 Synthetische Gläser . . . 134
6.3 Torsionspendelmessungen . . . 139

7 Diskussion **145**
7.1 Mikroskopisches Bild der Relaxationsprozesse . . . 145
7.1.1 Das Debye-Modell . . . 145
7.1.2 Das Gilroy-Phillips Modell . . . 147
7.1.3 Kooperativer Platzwechsel . . . 149
7.1.4 Theorie der linearen Antwort . . . 150
7.2 Mechanisches Relaxationsverhalten im Vergleich . . . 152
7.2.1 Temperaturbereich $T < T_g$ . . . 152
7.2.2 Temperaturbereich $T > T_g$ . . . 167

8 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick **177**

Literaturverzeichnis **183**

Einige Dankesworte **210**

III Anhang **211**

9 Einige Ableitungen **213**
9.1 Die H-Funktionen . . . 213
9.2 Das Quasi-Punkt-Defekt-Modell . . . 214
9.3 Algorithmus zur Berechnung der Viskosität nach Priven . . . 216
9.4 Probencharakterisierung . . . 218
9.4.1 Bestimmung des Wassergehaltes . . . 222

10 Fehlerbetrachtung **239**
10.1 Geometrische Größen . . . 239
10.2 Messgrößen . . . 240
10.3 Komplexer E-Modul . . . 240
10.4 Anpassung des GMM . . . 241

11 Daten-Tabellen **245**

Symbolverzeichnis

σ_{ij}	Spannungstensor	$[\sigma_{ij}] = GPa$
ε_{ij}	Dehnungstensor	
c_{ijkl}	Elastizitätstensor 4. Stufe	$[c_{ijkl}] = GPa$
Θ	kubische Dilatation	$\Theta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$
E	Elastizitätsmodul	$[E] = GPa$
G	Schermodul	$[G] = [E]$
K	Kompessionsmodul	$[K] = [E]$
i	imaginäre Einheit	$i^2 = -1$
$M^\star$	komplexer E-Modul	$[M^\star] = [E]$, $M^\star = M' + iM''$
$D^\star$	komplexe Nachgiebigkeit	$D^\star = 1/M^\star$
$G^\star$	komplexer Schermodul	$[G^\star] = [E]$, $G^\star = G' + iG''$
$A^\star$	verallgemeinerter komplexer Modul	$[A^\star] = [E]$
$\chi^\star$	verallgemeinerte Suszeptibilität	$[\chi^\star] = As/(Vm)$
M', G'	Speichermodul	
M'', G''	Verlustmodul	
$H(\tau)$	Relaxationszeit-Verteilungsfunktion	
$\Psi(\tau)$	Relaxationszeitspektrum	
$\Psi(E_a)$	Barrierenhöhen-Verteilungsfunktion	
M_∞	unrelaxierter E-Modul	$\lim_{\omega\to\infty} M^\star = M_\infty$
M_{VE}	E-Modul bei T_g	
ΔM	relaxierter E-Modul	$[\Delta M] = GPa$
s	Relaxationsstärke	$[s] = GPa$, $s = \max(M'')$
G_∞	unrelaxierter Schermodul	$\lim_{\omega\to\infty} G^\star = G_\infty$
τ	Relaxationszeit	$[\tau] = s$
η	Scherviskosität	$[\eta] = Pas$
ξ	Volumenviskosität	$[\xi] = Pas$
$\eta^\star$	komplexe Scherviskosität	$\eta^\star = \eta' + i\eta''$, $\eta^\star = i\omega G^\star$
Q	Gütefaktor	$Q = \frac{M'}{M''} = \frac{G'}{G''}$
Q^{-1}	innere Reibung	
$\tan\delta$	Verlustfaktor	$\tan\delta = Q^{-1}$
Λ	logarithmisches Dekrement	
λ	Sprunglänge	$[\lambda] =$Å
Γ	Sprungrate	$[\Gamma] = [Hz]$
$\Gamma(x)$	Gamma-Funktion	
$\Gamma^\star$	komplexes Drehmoment	$[\Gamma^\star] = Nm$
f	Frequenz	$[f] = Hz$
f_{O_2}	Sauerstofffugazität	$[f_{O_2}] = Pa$

ω	Kreisfrequenz	$\omega = 2\pi f$
ν	Sprungfrequenz	$[\nu] = Hz$
Ω	Grenzfrequenz	$[\Omega] = Hz$, $\Omega = f_0 = \nu_0$
A	Vorfaktor im AG, VFT und WLF-Modell	$[A] = \log(\eta_0[Pas])$
A	Parameter im QPD-Modell	
B, C	Parameter in verschiedenen Gleichungen	
$(a_{i,j})$	mxn-Matrix	
p	Druck	$[p] = Pa$
T	Temperatur	$[T] = K$
T_g	Glasübergangstemperatur	
T_c	kritische Temperatur	
T'_f	fiktive Temperatur	
T_K	Kauzmann-Temperatur	
T_∞	Vogel-Temperatur	
T_S	Schmelztemperatur	
T_{mech}	mechanische Glasübergangstemperatur	
T_m	Temperatur des Λ-Maximums	
T_n	Nasen-Temperatur	
V	Volumen	$[V] =$Å^3
V_{act}	aktuelles Volumen in der Eyring Gleichung	
$V^\star$	kritisches Volumen im WLF-Modell	
V_f	freies Volumen in der WLF-Gleichung	
f_g	relatives freies Volumen	
$\|q\|$	Kühlrate, Heizrate	$[q] = K/s$
q	Streuvektor	
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion	
t	Periodendauer	$[t] = s$
t	Zeit	
ξ	Materialzeit	
D_h	Deborah-Zahl	
L	Lilli-Zahl	$L \propto D_h$
l	Länge	$[l] = m$
σ	elektrische Leitfähigkeit	$[\sigma] = S/m$
σ	Dispersion	
D	Diffusionskoeffizient	$[D] = m^2/s$
D	Massendichte	$[D] = g/cm^3$
Δ	Asymmetrie	$[\Delta] = kJ/mol$
W	Wahrscheinlichkeit	
γ	MCT-Parameter	
γ	Kopplungsparameter	
γ	Scherwinkel	
H	Enthalpie	$[H] = J/mol$
G	freie Enthalpie	$[G] = [H]$
S	Entropie	$[S] = J/(mol \cdot K)$
F	freie Energie	$[F] = J$
E_a	Aktivierungsenergie	$[E_a] = kJ/mol$
E'_a	scheinbare Aktivierungsenergie	$[E'_a] = [E_a]$
m	Fragilität nach Angell	

R, r	Radius	$[R] = [r] = [m]$
a	hydrodynamischer Radius	$[a] = [r]$
a	Van der Waals-Radius	$[a] = [\text{Å}]$
u	Ionenbeweglichkeit $[u] = m^2/(Vs)$	
I	Flächenträgheitsmoment	$[I] = m^4$
c_i	Konzentration	$[c_i] \cong [mol\%] \cong [Vol.\%]$
$\Delta H^\ddagger$	scheinbare Aktivierungsenthalpie	$[\Delta H^\ddagger] = [H]$, $E^\star = \Delta H^\ddagger$
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie	$[\Delta G^\ddagger] = [G]$
$\Delta S^\ddagger$	Aktivierungsentropie	$[\Delta S^\ddagger] = [S]$
C_p	Wärmekapazität	$[C_p] = J/(g - atom \cdot K)$
ΔC_p	Konfigurationswärmekapazität	$[\Delta C_p] = [C_p]$
S_c	Konfigurationsentropie	$[S_c] = S$
S_r	Referenzentropie	$[S_r] = S$
S_S	Schmelzentropie	$[S_S] = S$
k	Geschwindigkeitskonstante	$[k] = 1/s$
K	Gleichgewichtskonstante	
ε	dimensionslose Aktivierungsenergie	
$\Delta\mu$	Platzwechselpotential	
δ_{ij}	Kronneckersymbol	
δ_i^T	Halbwertsbreite bzgl. Temperaturachse	$[\delta^T] = K$
$\delta_i^{1/T}$	bzgl. reziproker Temperaturachse	$[\delta^{1/T}] = 1/K$
δ	Phasenverschiebung	
δ	Parameter im QPD-Modell	$\delta \approx 1$
b, b'	Verteilungsparameter im QPD-Modell	
α	Frenkel-Reiner-Kobeko-Gleichung	$[\alpha] = K$
α	Fragilität nach Avramov	
α	Verteilungsparameter	
α_Q^s	Verteilungsparameter bzgl. Relaxationsstärke	
α_Q^δ	Verteilungsparameter bzgl. Halbwertsbreite	
α_T	thermischer Ausdehnungskoeffizient	$[\alpha_T] = 10^{-6}/K$
$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha = \alpha_{T,Schmelze} - \alpha_{T,Glas}$	
α_{CC}	Verteilungsparameter im CC-Modell	
α_{CD}, β_{FD}	Verteilungsparameter im HN-Modell	
α_{HN}, β_{FD}	Verteilungsparameter im HN-Modell	
β_{KWW}	Verteilungsparameter im KWW-Modell	
$F_S(q,t)$	inkohärente Streufunktion	
Z	Koordinationsparameter	
Z	Wertigkeit	
κ	Verteilungsparameter im Potenzgesetz	
κ	Transmissionskoeffizient	
x	Moynihan-Parameter	
X	Modulverhältnis	$X = M_0/M_R$
M_0	E-Modul der Relaxationszeitverteilung	$[M_0] = GPa$
M_R	E-Modul des Relaxationsprozesses	$[M_R] = GPa$
G_0	Schermodul der Relaxationszeitverteilung	$[M_0] = GPa$
G_R	Schermodul des Relaxationsprozesses	$[M_R] = GPa$
H_{pq}^{mn}	H-Funktionen	

Tabelle 1: Einige Naturkonstanten

Symbol	Größe	Zahlenwert
N_A	Avogadrosche Konstante	$N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} 1/mol$
k_B	Boltzmann-Konstante	$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} J/K$
h	Plancksche-Konstante	$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} Js$
R	Gaskonstante	$R = k_B N_A = 8.31451 J/(Kmol)$
e	Elementarladung	$e = 1.602177 \cdot 10^{-19} C$
F	Faradaysche-Konstante	$F = eN_A = 9.6485 \cdot 10^4 C/mol$

Einige wichtige Abkürzungen

VFT – Fulcher-Vogel-Tammann-Gleichung, **AG** – Adam-Gibbs-Gleichung, **TST** – Transition State Theory, **WLF** – Williams-Landel-Ferry-Gleichung, **TTSP** – Time Temperature Superposition Princip, **BW** – Bottinga-Weill Methode, **SW** – Shaw Methode, **TA** – Thermoanalyse, **DTA** – Differenzthermoanalyse, **DSC** – Differential Scanning Calorimetry, **DEGAS** – Directly Coupled Evolved Gas Analyzing System, **DMTA** – Dynamisch-Mechanische-Thermische-Analyse, **EGA** – Evolved Gas Analysis, **NMR** – Nuclear Magnetic Resonance, **XAFS** – X-Ray Absorption Fine Structure, **XANES** – X-Ray Absorption Near Edge Structure, **EXAFS** – Extended X-Ray Absorption Fine Structure, **IR-FTS** – Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie, **MCT** – Mode Coopling Theory, **MD** – Molekulardynamik Computersimulation, **FD** – Fraktionale Differentialgleichung, **GMM** – Generalisiertes Maxwell-Modellanalogon, **TRE** – Thermorheologisch Einfaches Verhalten, **TRC** – Thermorheologisch Komplexes Verhalten, **CC** – Cole-Cole-Modell, **CD** – Cole-Davidson-Modell, **HN** – Havriliak-Negami-Modell, **KWW** – Kohlrausch-Williams-Watts-Gleichung, **QPD** – Quasi-Punkt-Defekte, **SLS** – Standard Linear Solid, **EO** – Überschussoxid, **SM** – Structure Modifier

Einige Umrechnungen

- $1eV = 1,60219 \cdot 10^{-19} J = 96,485\ kJ/mol$, $1kcal/mol = 4,184\ kJ/mol$
- $1GPa = 10kbar = 1GN/m^2$
- $1P = 1Poise = 0,1Pas$
- 1Å$= 0,1nm = 100pm = 10^{-10}m$
- $1atm = 1.01325bar = 1.01325 \cdot 10^5 Pa$

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einführung

Die Evolution der terrestrischen Planeten wird in hohem Maße durch die rheologischen Eigenschaften silikatischer Schmelzen bestimmt. Auch im täglichen Leben sind die Produkte silikatischer Schmelzen allgegenwärtig. Der selbstverständliche Umgang mit Glas täuscht meist über die Tatsache hinweg, dass der Übergang von Schmelze zu Glas eines der ungelösten Phänomene der Physik kondensierter Materie ist. Bei der Untersuchung der Schmelzen bzw. korrespondierenden Gläser existieren nun verschiedene Zugänge.

(i) Aus geowissenschaftlicher Sicht sind es die experimentelle Vulkanologie und Petrologie die Struktur, Dynamik und Eigenschaften natürlicher und synthetischer silikatischer Systeme untersuchen (Stebbins et al. (1995)). Dabei spielt der Glasübergang keine unwesentliche Rolle. Experimentell zugängliche Beobachtungszeiten legen die Grenze fest zwischen (unterkühlter) Schmelze und dem Glaszustand, wobei am Glasübergang die Eigenschaften der Schmelze „einfrieren“. Damit steht auch das Glas zur Charakterisierung der Struktur der korrespondierenden Schmelzen im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Innerhalb der Vulkanologie ist es ebenfalls der Glasübergang, der eine wesentliche Rolle bei der Dynamik von explosiven Vulkaneruptionen und der damit verknüpften Konsequenzen spielt (Dingwell (1996), Papale (1999), Gonnermann und Manga (2003)). Als die Produkte hochviskoser Laven sind gerade die vulkanischen (insbesondere rhyolitischen) Gläser (Obsidiane) das Bindeglied zur Schmelze. Diese vulkanischen Gläser sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die Materialeigenschaft, durch die die Glasbildung bestimmt wird, ist die Viskosität bzw. die strukturelle Relaxationszeit. Deren Abhängigkeit von Druck, Temperatur, chemischer Zusammensetzung, Blasen-, Kristall- und Volatilgehalt stellt das Ziel intensiver geowissenschaftlicher Untersuchungen dar. Da im Glasübergangsbereich die Relaxationszeit Größenordnungen erreicht, die unter Laborbedingungen nicht mehr zugänglich sind, sind es die viskoelastischen Eigenschaften, also der Übergang von viskoser Schmelze zu elastischem Festkörper, die das Materialverhalten bestimmen. Im Glaszustand ist die Struktur der Schmelze eingefroren, jedoch finden auch hier dynamische Platzwechselprozesse (Bewegung mobiler Ionen im Glasnetzwerk) statt, die sich mittels Methoden der mechanischen Spektroskopie als Innere Reibung nachweisen lassen und als anelastische Erscheinungen verstanden werden können. Hieraus lassen sich wichtige Eigenschaften

zur Glasstruktur ableiten, wobei schon geringe Wassergehalte unverstandene Phänomene hervorrufen (BARTENEV und LOMOVSKOI (1996), ROLING und INGRAM (1998b)).

(ii) In Analogie steht die Strukturrelaxationszeit als kontrollierendes Element der Dynamik der Schmelzen im Mittelpunkt materialwissenschaftlicher und festkörperphysikalischer Untersuchungen (DEBENEDETTI und STILLINGER (2001)). Jedoch ist das Interesse an den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gläser wesentlich größer als in den Geowissenschaften. Speziell die mechanische Spektroskopie wird zur Materialcharakterisierung, Qualitätsprüfung und -sicherung sowie der Untersuchung des „Thermometereffektes“ eingesetzt (DONTH (1992), BARK-ZOLLMANN (1994), MARTINY (2001), DUAN ET AL. (2003)). Hinzu kommt, dass gerade dem Glasübergangsbereich eine wesentliche Bedeutung bei der Formgebung (Flachglas, Hohlglas und Glasfaser) und der maximalen Einsatztemperatur der Gläser zukommt. Eine Vielzahl von Konzepten aus der Materialwissenschaft speziell der Glaswissenschaft werden zur Beschreibung geowissenschaftlicher Phänomene meist mit einer Zeitverzögerung von einigen Jahrzehnten adaptiert. Andererseits ist die Untersuchung von glastechnisch relevanten silikatischen Systemen so stark „anwendungsabhängig“, dass geowissenschaftlich wichtige Schmelzen nur sporadisch untersucht werden, was jedoch verwunderlich ist, da gerade die Geosysteme viele praktische Eigenschaften haben, wie bspw. die Beständigkeit von natürlichem Glas gegen Verwitterung (HEIDE ET AL. (2003b)). Über das mechanische Relaxationsverhalten natürlicher sowie geowissenschaftlich relevanter synthetischer Gläser in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich ist im Gegensatz zu den technisch relevanten Gläsern noch sehr wenig bekannt.

Das Problem bei den natürlichen Gläsern bzw. Schmelzen besteht in der Abhängigkeit des Relaxationsverhaltens von der Überlagerung der verschiedenen Faktoren: komplexe chemische Zusammensetzung, Temperaturvorgeschichte, Blasen-, Kristall- und Volatilgehalte (BOTTINGA und WEILL (1972), SHAW (1972), RICHET (1984), HUMMEL und ARNDT (1985), PERSIKOV (1991), PINKERTON und STEVENSON (1992), STEIN und SPERA (1992), BAGDASSAROV ET AL. (1994), STEVENSON ET AL. (1995), LEJEUNE und RICHET (1995), STEVENSON ET AL. (1996), BAKER (1996), HESS ET AL. (1996a), BAGDASSAROV und DORFMAN (1998), MANGA ET AL. (1998), STEVENSON ET AL. (1998), BAGDASSAROV ET AL. (2000), MANGA und LOEWENBERG (2001), SAAR ET AL. (2001), SIPP ET AL. (2001), GIORDANO und DINGWELL (2003)). In der vorliegenden Arbeit werden die elastischen, anelastischen und viskoelastischen Eigenschaften verschiedener homogener rhyolitischer Obsidiane mit geringen Blasen-, Kristall- und Volatilgehalten ($\leq 1\%$) im komplexen Elastizitätsmodul $M^{\star}(\omega, T)$ bei kleinen Deformationen $10^{-3}...10^{-5}$ und einer Messfrequenz von $0.63Hz$ in einem weiten Temperaturbereich $RT - 1000°C$ mit einem speziellen Biegependel untersucht. Das Biegependelexperiment wird mit dem Torsionspendelexperiment (Frequenzbereich $0.002Hz...20Hz$) verglichen und die Ergebnisse an den natürlichen Gläsern werden zu geowissenschaftlich und technisch relevanten synthetischen Gläsern in Beziehung gesetzt.

1.2 Zum Konzept der Arbeit

Die Arbeit ist in zwei Teile untergliedert. **Im ersten Teil** werden die Grundlagen behandelt. Hierbei wurde versucht, fächerübergreifend die Zusammenhänge herauszuarbeiten. Nach Möglichkeit wurden die Arbeiten mit Übersichtscharakter herausgegriffen. Es wird eingegangen auf die wesentlichen Zusammenhänge der Kinetik, Dynamik und Thermodynamik des Glasübergangs bis hin zur Charakterisierung der Struktur silikatischer Gläser und Schmelzen, die auch Hauptgegenstand der Arbeit sind. Ferner werden Transportprozesse in den Gläsern und Schmelzen beschrieben und mit mechanischen Relaxationsmechanismen verknüpft. Innerhalb der Konzepte der phänomenologischen Rheologie (Makrorheologie) werden die linearen an- und viskoelastischen Stoffgesetze abgehandelt, das Konzept der Relaxationszeitverteilung eingeführt und eine Reihe empirischer Methoden sowie fraktionale rheologische Gleichungen zur Beschreibung vorgestellt, immer im Hinblick auf die Auswertung der mechanischen Spektren sowie dem Versuch einer kohärenten Beschreibung der verschiedenen Zugänge. Ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung von Gläsern stellt die strukturelle Relaxation dar, aus diesem Grund werden die wichtigsten Ansätze zur Beschreibung der Temperatur- und Stoffabhängigkeit der Strukturrelaxationszeit zusammengestellt. Die Druckabhängigkeit wird nicht betrachtet, da alle Messungen unter $1bar$ durchgeführt wurden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die experimentellen Untersuchungen dargestellt. Ein Abriss der wichtigsten Methoden zur mechanischen Spektroskopie wird gegeben und die verwendeten Messmethoden eingegliedert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Biegependelapparatur. Es wird beispielhaft an einem Natriumsilikatglas das Vorgehen bei den Biegependelexperimenten vorgestellt, da das mechanische, dielektrische und strukturelle Relaxationsverhalten im System Na_2O-SiO_2 von verschiedenen Autoren (Rötger (1958b), Jagdt (1960), Shelby und Day (1969), McVay und Day (1970), Zdaniewski et al. (1976), Day (1974a), Knoche (1993), Greaves und Ngai (1995), Brown et al. (1995), Zotov und Keppler (1998), Roling und Ingram (1998b), Roling und Ingram (1998a), Roling (2001), Hupprich (2001), Horbach und Kob (2002), Sunyer et al. (2002), Zotov (2002), Mysen (2003)) ausführlich untersucht wurde. Die Spektren werden charakterisiert durch die in der geowissenschaftlichen Literatur üblichen Parameter. Zusätzlich erfolgt eine Parametrisierung nach dem Konzept der fraktionalen rheologischen Modelle. Daran schließt sich eine Diskussion der Relaxationsprozesse im Glaszustand und in der Schmelze anhand verschiedener mikroskopischer Vorstellungen an. Der Zusammenhang zur Makrorheologie wird herausgearbeitet. Schließlich wird der Versuch unternommen, ein allgemeines thermorheologisches Konzept zu formulieren und die geo- sowie materialwissenschaftliche Relevanz herzustellen.

Ein wesentlicher Punkt in dieser Arbeit ist das Zusammenspiel von *thermischem* und *mechanischem* bzw. *dynamischem* Glasübergang, da die Messungen isochron durchgeführt wurden (Donth (1992)). In Abb. 1.1 ist der Glasübergang im Frequenz-Temperatur-Raum dargestellt, eine Darstellung, die sich in einigen Fällen in stark abgewandelter Form durch die gesamte Arbeit zieht. Diese Vorstellung vom Glasübergang ist die Basis der vorliegenden Arbeit.

Oberhalb der durch das Experiment festgelegten Glasübergangstemperatur T_g^{exp}, die durch eine charakteristische strukturelle α-Relaxationszeit τ^{exp} bestimmt wird, befindet man sich im Bereich der unterkühlten Schmelze und kann den *mechanischen* Glasübergang, der mit der „mechanischen“ Relaxationszeit τ^{mech} korrespondiert, untersuchen. Je

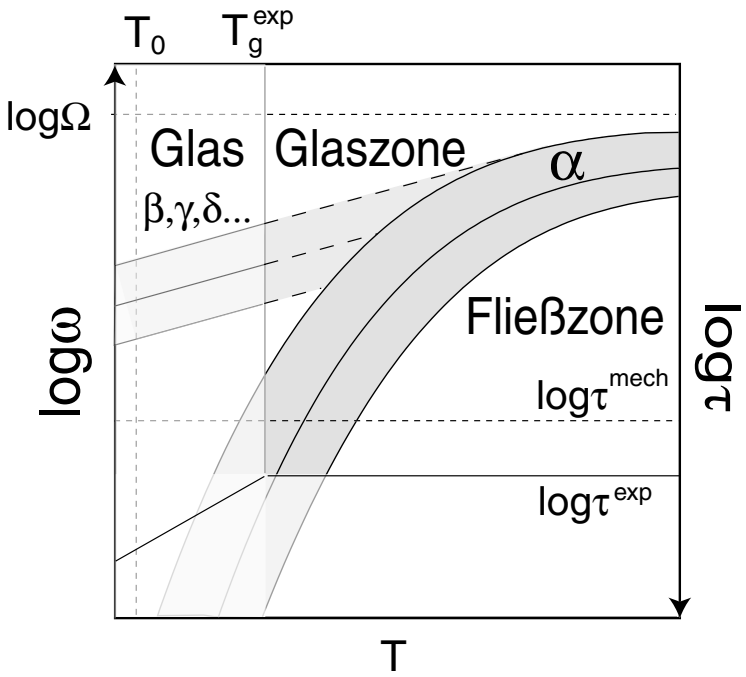


Abbildung 1.1: Glasübergang im Frequenz-Temperatur-Raum ($\log\omega$-T-Raum): strukturelle α-Relaxation und sekundäre β-Prozesse (umgezeichnet nach DONTH (1981)).

höher die Messfrequenz, bei desto höheren Temperaturen wird der mechanische Glasübergang beobachtet. $\log(\Omega\ [Hz]) \approx 12-14$ als typische Frequenz molekularer Bewegung und $T_0 \approx (48-815)K$ als so genannte Kauzmann-Temperatur sind die Asymptoten bezüglich der Frequenz bzw. Temperatur (DONTH (1981), DONTH (1992), ANGELL ET AL. (2000)). Unterhalb T_g^{exp} befindet man sich im Glaszustand. Am *thermischen* Glasübergang kann mit fallender Temperatur und steigender Relaxationszeit die Struktur ihr Gleichgewicht nicht erreichen und ist gleichsam in **einer** Konfiguration „gefangen". Der mechanische Glasübergang wird bei isochronen Messungen zum Teil durch den thermischen Glasübergang überlagert. Im Glaszustand können verschiedene sekundäre β-Relaxationsprozesse untersucht werden.

Anorganische Gläser sind komplizierte Systeme, die aus verschiedenen Untersystemen gebildet werden. Die Untersysteme bestehen hierbei aus Strukturelementen (kinetischen Einheiten) unterschiedlicher Natur (BARTENEV (1983), HEIDE (2002)):

- Atomkerne und Elektronen
- verschiedene Arten Ionen und Atome
- Nahbereichsstruktur, Ionengruppen
- intermediäre Struktur, Netzwerkbereiche
- langreichweitige Struktur, Bereiche von Mikroinhomogenitäten

Damit erhält man eine große Anzahl verschiedener Formen der molekularen Beweglichkeit und entsprechender Relaxationsprozesse, deren Dynamik bei Anregung des Glases durch mechanische, thermische, elektrische oder magnetische Felder abgefragt werden kann.

1.3 Historisches

„[4]... terra mota est... [5]montes fluxerunt a facie Domini et Sinai...“

Deborah-Lied[1]

Obsidian als Material wurde von unseren Vorfahren in prähistorischer Zeit als Schneidewerkzeug und für Speer- und Pfeilspitzen von Jagdwaffen benutzt. Schon während der ersten langen Periode (75000 bis 45000) als die Beringstraße eine Landbrücke war, wurde Glas als Werkstoff verwendet. Die künstliche Herstellung von Glas begann vermutlich ca. 3000 v. Chr. in Syrien. Geschichtsschreiber C. Plinius der Ältere (23-79 n. Chr.) beschreibt in seiner Historia naturalis: „Sie bereiteten am Ufer verstreut ihr Mahl, und da Sie keine Steine als Auflage für Ihre Kochtöpfe fanden, verwendeten Sie Salpeterstücke aus Ihrer Ladung. Der vom Feuer erhitzte Salpeter verband sich mit dem am Boden liegenden Sand, und alsbald sahen Sie durchsichtige Bäche einer unbekannten Flüssigkeit fließen - das war der Ursprung des Glases”. Auch im fernen Osten entwickelte sich unter der Qin-Dynastie (221-207 v. Chr.) und der Han-Dynastie (206 v. Chr. - 220 n. Chr.) eine Kultur der Glasproduktion und -verarbeitung (Falbe und Regitz (1995), Schneider (2000)).

Schon in der Antike bezeichnete man die Aggregatzustände kondensierter Materie als fest und flüssig unter Berücksichtigung der Beobachtungszeit. Von Heraklit (um 550-480 v.Chr.) wurde der philosophische Spruch geprägt:

$$\pi\alpha\nu\tau\alpha \quad \chi\omega\rho\varepsilon\iota \quad o\upsilon\delta\varepsilon\nu \quad \mu\varepsilon\nu\varepsilon\iota.$$

(Alles fließt, nichts bleibt.)

James Clerk Maxwell charakterisierte bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine unterkühlte Flüssigkeit als Festkörper mit ungeordneter Struktur.

Heute hat sich ein differenziertes Bild von Struktur und Dynamik der Gläser und Schmelzen *herauskristallisiert*, wobei es noch viele ungeklärte Phänomene gibt. Bei der Beschreibung des Relaxationsverhaltens von silikatischen Gläsern und Schmelzen kann unterschieden werden in den Bereich der unterkühlten Flüssigkeit oberhalb T_g, den Bereich des Glasüberganges und den Bereich des Glaszustandes unterhalb T_g. Die Eigenschaften des Glases sind dabei abhängig von der Vorgeschichte. Damit spielen die Prozesse im Glasübergangsbereich eine entscheidende Rolle bei der Betrachtung der Eigenschaften von Gläsern.

[1] Deborah-Lied (Das Alte Testament):„[4]...da erzitterte die Erde... [5]Die Berge ergossen sich vor dem Herren... “ Reiner (1964), Feltz (1983) und Gutzow und Schmelzer (1995) deuten den Bibeltext so, dass nur ein göttliches Wesen über den erforderlichen Zeitraum verfügen könnte, um geologische Langzeit-Phänomene zu beobachten. Offensichtlich handelt es sich jedoch hierbei um die Beschreibung einer Vulkaneruption. Eine andere Übersetzung des hebräischen Urtextes gibt Schneider (2000): „Vor Gott fließen alle Berge und sogar der Berg Sinai.“ Wobei es auch folgende Übersetzung nach www.bibel-online.net gibt: „[5]Die Berge wankten...“. In der Einheitsübersetzung nach www.bibelwerk.de wird folgendermaßen übersetzt:„[4]...da bebte die Erde... [5] Die Berge wankten vor dem Blick des Herrn, [das ist der Sinai]...“. Die internationale Übersetzung liefert:„[4]...the earth shook...[5]The mountains quaked before the LORD, the One of Sinai...“ und die King James Version gibt an:„[4]...the earth trembled...[5]The mountains melted from before the LORD, [even] that Sinai from before the LORD...“ (www.bibleserver.com) und bei www.diebibel.de kann man sich eine beliebige (passende) Interpretation auswählen. In Abschnitt 2.1 erfolgt die Definition der Deborah-Zahl D_h nach Reiner (1964) und in Abschnitt 3.2 die Anwendung auf mechanische Relaxationsprozesse.

Teil I

Grundlegende Zusammenhänge

Kapitel 2

Silikatische Gläser und Schmelzen

„The physics of glass transition is one of the great challenges in present-day solid-state theory. The most recent efforts in resolving the nature of this process have been focused on the construction of more or less complicated atomistic models using general approaches such as the mode coupling theory.“

Gutzow et al. (2001)

2.1 Glasübergang

Definition

Der Glasübergang ist charakterisiert durch eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften, d.h. durch Änderungen abgeleiteter thermodynamischer Eigenschaften wie z.B. dem nach der Temperatur T abgeleiteten Volumen V. Dies entspricht prinzipiell dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_T = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}$. Wenn eine Flüssigkeit abgekühlt wird, sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Es bildet sich ein korrespondierender Kristall, und am Bildungspunkt liegt der Schmelzpunkt[1] T_S.

2. Die Flüssigkeit gerät unter Viskositätszunahme in einen metastabilen Zustand und ist „unterkühlt“.

Betrachtet man das Volumen (also eine temperaturabhängige, thermodynamische Eigenschaft) als Funktion der Temperatur, so ergibt sich das folgende, schematische Bild: Der Prozess der Kristallisation ist mit einer abrupten Volumenänderung bei T_S verknüpft, wohingegen der Übergang zum Glas eher einen Bereich überdeckt. Dieser Bereich wird als Glasübergangsbereich bezeichnet. Tangenten, die jeweils kurz vor dem Übergangsbereich von unterkühlter Flüssigkeit in Glas (bzw. umgekehrt) an die jeweiligen Kurven gelegt werden, geben durch ihren Schnittpunkt eine Temperatur[2] an, die man als Grenzwert der „fiktiven Temperatur“ T_f' im Falle der Abkühlung (Glasübergangstemperatur T_g im Falle

[1] Streng genommen gilt dieser Fall nicht für multikomponente magmatische Schmelzen.

[2] Es existieren verschiedene Definitionen speziell zur Glasübergangstemperatur T_g abhängig vom Fachgebiet und der Messmethode (vgl. Webb (1997)).

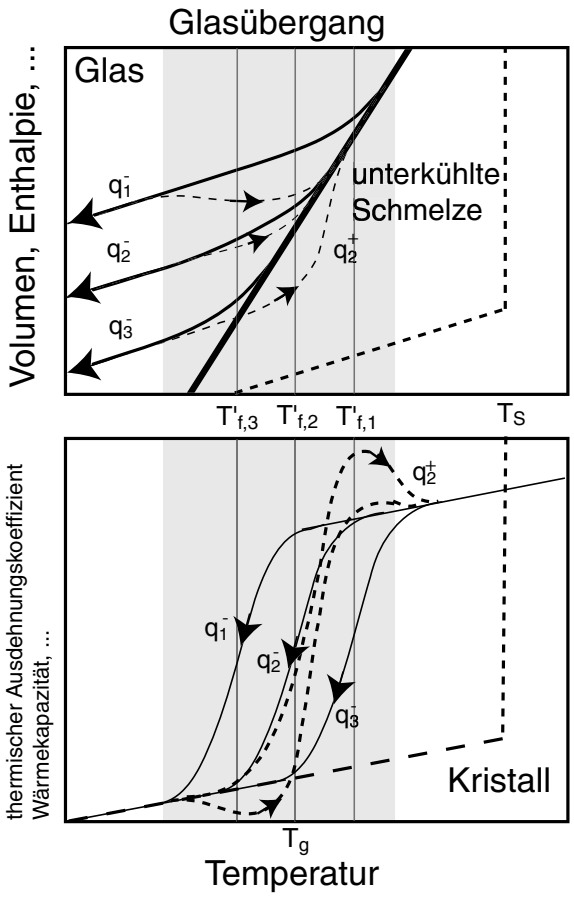


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung (oben) der Temperaturabhängigkeit des Volumens V (Enthalpie H) (unten) thermische Ausdehnung α_T (Wärmekapazität C_p) beim Abkühlen und Aufheizen von Schmelzen bzw. Gläsern mit unterschiedlichen Kühl- q^- und Heizraten q^+: $q_2^+ = q_2^-$ mit $q_1^- > q_2^- > q_3^-$ mit den entsprechenden fiktiven Temperaturen $T'_{f,1}, T'_{f,2}, T'_{f,3}$, schattierter Bereich ist der Glasübergangsbereich, T_S die Schmelztemperatur (umgezeichnet nach ZARZYCKI (1991)).

der Aufheizung) bezeichnet (RÖTGER (1969), AVRAMOV ET AL. (2000)). Der entsprechende Punkt kennzeichnet die fiktive Temperatur, bei der das Glas sein „metastabiles Gleichgewicht“ hätte. Die fiktive Temperatur T'_f ist keine exakte, stoffspezifische Konstante, vielmehr hängt sie von der Kühlrate $q = \frac{dT}{dt}$ der unterkühlten Schmelze in der Form ab, dass T'_f bei langsamer Kühlung sinkt.

Kinetik

Die kritische Kühlrate: Eine notwendige und hinreichende Bedingung zur Glasbildung ist eine entsprechende (kritische) Kühlrate q_K zur Vermeidung von Fall 1. Eine grobe Näherung zur Abschätzung von q_K gibt OWEN (1985), FELTZ (1983) und DEBENEDETTI (1996):

$$q_K = 2 \cdot 10^{-6} \frac{T_m^2 R}{V \eta(T_n)} = \frac{T_m - T_n}{\tau_{K,n}} \tag{2.1}$$

mit der Schmelztemperatur T_m, der Gaskonstante R, dem molaren Volumen V, der Viskosität η, der so genannten Nasentemperatur T_n und entsprechenden kritischen Zeit $\tau_{K,n}$. Hierbei spielen nach Debenedetti (1996) bzw. Angell (1988) die Zeit τ_K zur Bildung eines kritischen Volumenanteiles V_K sowie die strukturelle Relaxationszeit τ_α und deren Zusammenspiel (Time-Temperature-Transformation) die wesentliche Rolle (vgl. Abb. 2.2).

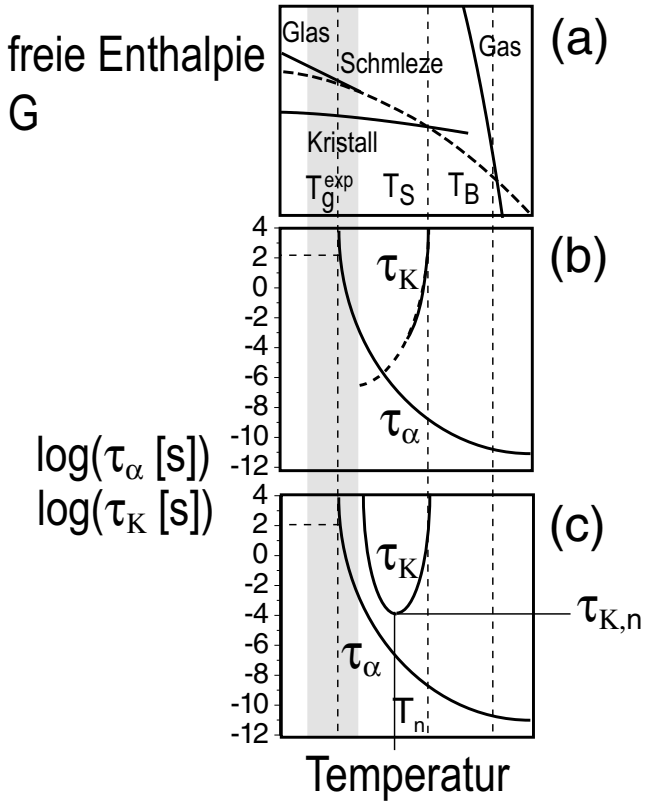


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zur Konstruktion der TTT-Kurve (Time-Temperature-Transformation). (a) Isobare Abhängigkeit der freien Enthalpie G von der Temperatur T eines Gases, einer Flüssigkeit (stabile und unterkühlte Schmelze), und eines Kristalles sowie des entsprechenden Glases einer reinen Substanz mit dem Siedepunkt T_B, Schmelzpunkt T_S und der Glasübergangstemperatur T_g. (b) Der hypothetische Schnittpunkt zwischen τ_K und τ_α wird nicht erreicht, da (c) τ_K stark ansteigt aufgrund der drastischen Viskositätszunahme mit τ_α (umgezeichnet nach Debenedetti (1996)).

Das Konzept der fiktiven Temperatur T_f wurde zur Charakterisierung des strukturellen Zustandes von Tool (1941) eingeführt. Tool (1941) nahm einen einzigen exponentiellen Relaxationsmechanismus $\tau(T, T_f)$ an, mit dem das Experiment jedoch nicht vollständig beschrieben werden konnte (Martens (1985)). Ritland (1956) konnte zeigen, dass ein Spektrum von Relaxationszeiten zur Modellierung der fiktiven Temperatur notwendig ist. Nach Martens (1985) muss ein physikalisch sinnvolles Modell zur Beschreibung der fiktiven Temperatur folgende Kriterien erfüllen:

1. Die Relaxationszeit $\tau(T, T_f)$ ist eine Funktion der Temperatur T und der fiktiven

Temperatur $T_f(\tau)$, hängt also vom strukturellen Zustand des Glases ab.

2. Die Impulsresponse ist nichtexponentiell (Spektrum an Relaxationszeiten).

3. Die einzelnen Relaxationsprozesse im Spektrum der Relaxationszeiten sind temperaturabhängig. Meist kann ein thermorheologisch einfaches Verhalten vorausgesetzt werden, d.h. dass das Spektrum der Relaxationszeiten temperaturunabhängig ist.

Das von DEBOLT ET AL. (1976) entwickelte Modell erfüllt die genannten Punkte und wird innerhalb der Geowissenschaften häufig benutzt um die Temperaturvorgeschichte natürlicher Gläser zu charakterisieren (MARTENS (1985), MARTENS ET AL. (1987), WILDING ET AL. (1995), WILDING ET AL. (1996b), WILDING ET AL. (1996a), WILDING ET AL. (2000), GOTTSMANN und DINGWELL (2001a), GOTTSMANN und DINGWELL (2001b)).

Die fiktive Temperatur wird iterativ bestimmt:

$$T_{f,m} = T_0 + \sum_{i=1}^{m} \Delta T_i \left(1 - \exp - \left[\sum_{k=i}^{m} \frac{\Delta T_k}{q_k \tau_k} \right]^{\beta} \right). \tag{2.2}$$

T_0 ist eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur, ΔT_i ein Temperaturinkrement, q_k die Kühl- bzw. Heizrate, β der Parameter der Relaxationszeitverteilung in der KWW-Funktion[3] $\Phi(t) \propto \exp(-(\xi/\tau)^{\beta})$, ξ die Materialzeit und τ_k die Relaxationszeit mit

$$\tau_k = \tau_0 \exp\left(\frac{x\Delta H}{RT_k} + \frac{(1-x)\Delta H}{RT_{f,k-1}} \right) \tag{2.3}$$

wobei τ_0 ein Vorfaktor, x der Moynihan-Parameter, ΔH die Aktivierungsentropie und R die Gaskonstante ist. Durch die Approximation der KWW-Funktion mittels einer Parallelschaltung von Exponentialfunktionen $\exp(-(\xi/\tau)^{\beta}) \approx \sum_{j=1}^{n} g_j \exp(-\xi/\tau_j)$ mit den Wichtungsfaktoren $\sum_{j=1}^{n} g_j = 1$ für die Relaxationszeiten $\langle \tau_j \rangle_k = \tau_k$ erhält man eine Verteilung von fiktiven Temperaturen $T_f = \sum_{j=1}^{n} g_j T_{f,j}$ und die Entwicklung der fiktiven Temperatur kann analog zu (2.2) beschrieben werden (SCHERER (1986))

$$T_m - T_{f,j,m} = (T_m - T_{f,j,m-1}) \exp\left(-\frac{\Delta T_m}{q_m \tau_j} \frac{\tau_0}{\tau_{0,j}} \right). \tag{2.4}$$

Amorphe Festkörper bilden sich in der Natur in allen Stadien des Gesteinskreislaufes. Es sind vulkanische, sedimentäre, metamorphe und biogene Entstehungsweisen bekannt (KLOESS (2000), KLOESS und HANEMANN (2001)). Im Unterschied zur technischen Glassynthese ist die thermische Vorgeschichte hinsichtlich der Abkühlgeschwindigkeit in der Natur oft extremer (vgl. YUE ET AL. (2002b), YUE ET AL. (2002a), ANGELL ET AL. (2003)). Sie reicht von Bruchteilen von K/a bis zu einigen K/ms. Mit der fiktiven Temperatur ist nun ein messbarer Gedächtnisparameter gegeben. In Abb 2.3 ist die Entwicklung der fiktiven Temperatur für verschiedene Temperaturvorgeschichten dargestellt. Charakteristisch im Verlauf dT_f/dT ist das deutlich ausgeprägte Maximum (endothermer Effekt) bei einer sehr langsamen Abkühlrate ($41K/a$) sowie das Minimum (exothermer Effekt) bei der hohen Kühlrate ($10K/s$) für die „Labor"-Heizrate von $10K/min$.

[3] In Abschnitt 3.3 erfolgt die Beschreibung der Verteilung von Relaxationszeiten.

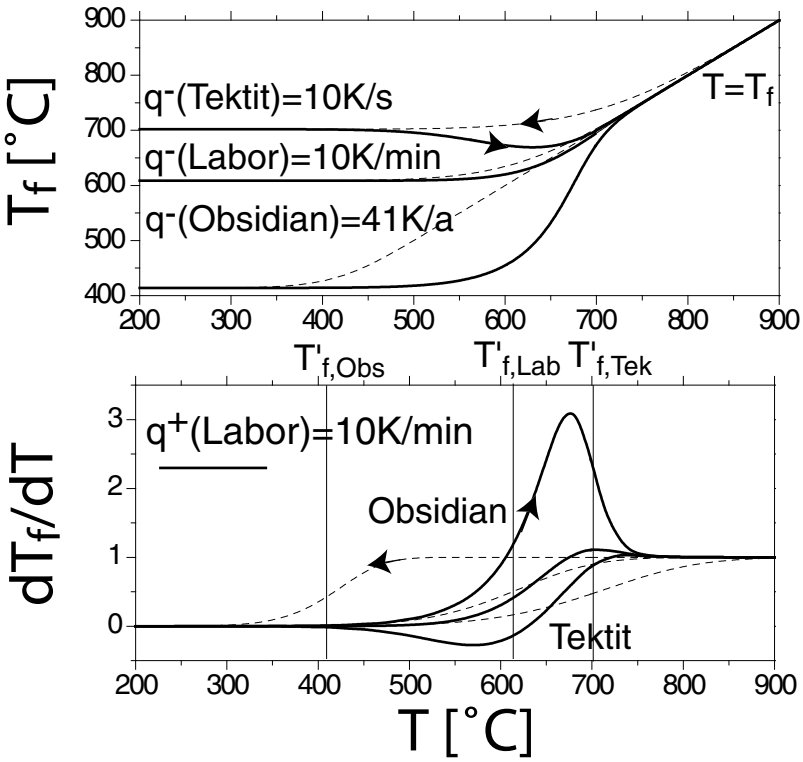


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Entwicklung der fiktiven Temperatur für drei verschiedene Kühlraten q^- (Daten aus Kloess (2000)) und eine Heizrate q^+ berechnet nach Gleichung (2.4) und $T_f = \sum_{j=1}^{17} g_j T_{f,j}$ für $\Delta H = 350 kJ/mol$, $\tau_0 = 10^{-18} s$, $x = 0.8$ und $\beta = 0.5$.

Die Glasübergangstemperatur T_g^{DIN} ist definiert als die Temperatur bei einer Viskosität $\log(\eta[Pas]) = 12.3$ (Scholze (1988)). Bestimmt wird T_g^{DIN} zum Beispiel durch Viskositätsmessungen oder nach *DIN ISO* 7884-8 durch das Messen der Volumenzunahme beim Aufheizen eines Glases mit $(5 \pm 1) K/min$ bei vorheriger Abkühlung mit $(2 \pm 0.2) K/min$ (Vogel (1992), Deutsches Institut für Normung e. V. (1998)). T_g^{DIN} wird dann definiert als die Temperatur für den Schnittpunkt der zwei Tangenten, die an den Tieftemperaturast und an den Hochtemperaturast der Dilatometerkurve gelegt werden. Oft wird jedoch die Bezeichnung Glasübergangstemperatur T_g synonym für die oben definierte fiktive Temperatur T'_f benutzt.

Thermodynamik

T'_f hängt wie oben beschrieben von der „thermischen Anamnese“ des Materials ab. Anschaulich kann man den Vorgang folgendermaßen verstehen (Abb. 2.4): Im Festkörper besetzen Atome feste Positionen und die temperaturabhängigen Eigenschaften verändern sich im wesentlichen durch Veränderungen der Schwingungsamplituden um die festen Plätze (c_p^{vib}, α_T^{vib}). In einer Flüssigkeit hingegen kann Diffusion verschiedene Platzierungen der Atome ermöglichen, als Konsequenz ändert sich die Konfiguration drastisch mit der Temperatur, was zu einer stärkeren Änderung der Eigenschaften der Substanz führt (c_p^{conf}, α_T^{conf}). Bei Abkühlung auf T_g nimmt die Beweglichkeit der Atome ab. Es werden

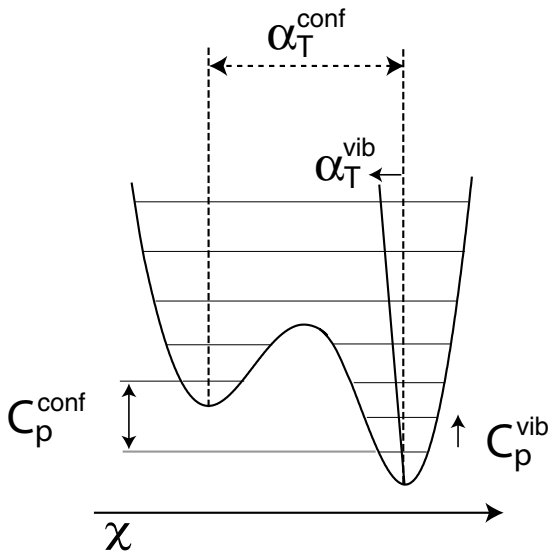


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines asymmetrischen, interatomaren Potentials als Funktion einer generalisierten Koordinate χ für ein glasiges Material. Eingezeichnet die Änderungen in der Nullpunktsenergie für Schwingungs- und Konfigurationsbeiträge der Wärmekapazität C_p^{conf}, C_p^{vib} sowie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_T^{conf} und α_T^{vib} (umgezeichnet nach RICHET und NEUVILLE (1992)).

typische Relaxationszeiten von Sekunden oder Minuten erreicht, um die (metastabile) Gleichgewichtslage einzunehmen. Wenn nun die Temperatur fällt, kann die Struktur ihr Gleichgewicht nicht erreichen und ist gleichsam in **einer** Konfiguration „gefangen“, die typisch für Temperaturen um T_g ist.

Diese Abhängigkeit lässt sich quantifizieren, indem man den Kühlprozess als Folge von Temperatursprüngen ΔT mit nachfolgenden isothermen Pausen der Länge $\Delta t = \frac{\Delta T}{q}$ auffasst. Eine Flüssigkeit kann in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht verbleiben, solange Δt größer ist als die Relaxationszeit τ, die der Viskosität η proportional ist:

$$\tau_P = \frac{\eta}{A_P} \tag{2.5}$$

mit A_P als einer Proportionalitätskonstanten (Modul) und τ_P als Relaxationszeit der entsprechenden Eigenschaft P.

Bei hohen Temperaturen gilt $\tau \ll \Delta t$, in der Nähe von T_g jedoch wird $\tau \approx \Delta t$, was nichts anderes bedeutet, als dass eine Relaxation erst nach einem Abschnitt Δt vollständig sein kann. Solange die Kühlung jedoch anhält, wird die Struktur aus ihrem Gleichgewicht gezwungen. Je höher die Kühlrate (Δt wird kleiner), desto weniger Zeit steht der Relaxation zur Verfügung und bei desto höheren Temperaturen beginnt demnach der Glasübergang. COOPER (1985) liefert dafür die Beziehung über die Lilli-Zahl L äquivalent zur Deborah-Zahl D_h eingeführt von REINER (1964):

$$L = D_h = \frac{d|q|\tau_P}{dT} = \left.\frac{d\tau_P}{dt}\right|_{T=T_f'} \approx 1. \tag{2.6}$$

Mit Gleichung (2.6) und (2.5) sowie der Frenkel-Reiner-Kobeko Gleichung $\alpha = |q|\tau_P \approx 1K$ (GUTZOW und SCHMELZER (1995)) und dem unrelaxierten Schermodul $A_P = G_\infty$ (vgl.

Abschnitt 3.2) kann zwischen der Kühl/Heizrate $|q|$ und der Viskosität $\eta|_{T'_f}$ bei der fiktiven Temperatur eine Beziehung hergestellt werden:

$$\eta|_{T'_f} = \frac{\alpha G_\infty}{|q|}. \tag{2.7}$$

Stevenson et al. (1995) bzw. Gottsmann et al. (2002) bestimmen für rhyolitische Schmelzen $G_\infty \alpha = 30.9 GPa \cdot K$. Die Glastransformation bei T'_f ist ein rein kinetisches Problem. Durch die experimentellen Zeitfenster wird das Glas in einem Nichtgleichgewichtszustand (thermodynamisch instabil) „eingefroren“ und muss mit dem Formalismus der irreversiblen Thermodynamik behandelt werden (Owen (1985)). Offen ist die Frage, ob es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt (Goldstein (1969), Hess et al. (1996a)) also die Existenz eines thermodynamischen Übergangs, wenn man die Kühlrate immer weiter verringert bzw. ob eine untere Grenze für $T_f^{Min'} > 0K$ existiert.

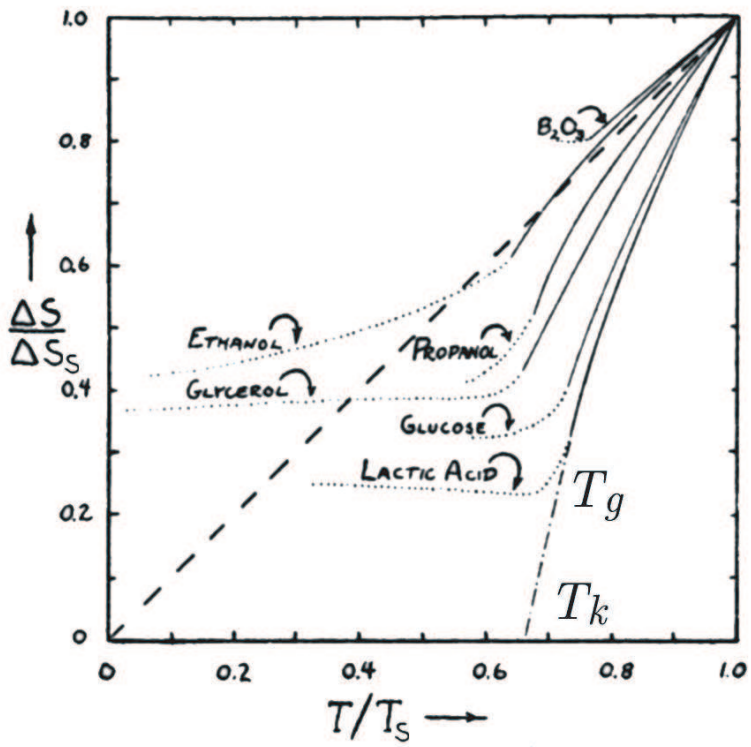


Abbildung 2.5: Kauzmann-Paradoxon: Entropiedifferenz ΔS zwischen unterkühlter Schmelze und Kristall skaliert mit der Entropiedifferenz am Schmelzpunkt ΔS_S aufgetragen gegen die mit der Schmelztemperatur T_S reduzierten Temperatur T. Außer für den Glasbildner B_2O_3 verschwindet die extrapolierte Entropiedifferenz bei T_k. Durch die experimentellen Bedingungen kommt es jedoch bei Temperaturen T'_f oberhalb T_k zur Glasbildung (umgezeichnet nach Kauzmann (1948)).

Hierzu ist es zweckmäßig, sich das Verhalten der Entropie genauer zu betrachten. Die Boltzmann-Gleichung gibt die statistische Definition der Entropie S (Atkins (1999))

$$S(N, V, E) = k_B \ln W \tag{2.8}$$

mit der Boltzmann Konstante k_B und der Anzahl der Quantenzustände W für N Partikel mit einer definierten Energie E in einem Volumen V. Da W nicht kleiner als *eins* sein kann, ist die Entropie $S \geq 0$. Wenn ein Kristall langsam bis auf $T = 0K$ abgekühlt wird, erreicht er einen Zustand geringster Energie und die Entropie wird *null*. Würde die Entropie der unterkühlten Schmelze bei einer Temperatur T_k (Kautzmann Temperatur) kleiner als die Entropie des korrespondierenden Kristalles, dann wäre $S < 0$ bei Kühlung auf $T = 0K$. Das ist gerade der Inhalt des KAUZMANN-PARADOXONS (KAUZMANN (1948), NEMILOV (1994), GUTZOW und SCHMELZER (1995), ANGELL (1997), DEBENEDETTI und STILLINGER (2001)).

T_k wird mit der Schmelzentropie S_S, der Schmelztemperatur T_S und der Differenz der Wärmekapazität zwischen Kristall und Schmelze bei konstantem Druck (Konfigurationswärmekapazität) $\Delta C_p(T)$ definiert durch (HODGE (1994), HODGE (1997), DEBENEDETTI und STILLINGER (2001))

$$S_S = \int_{T_K}^{T_S} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT. \tag{2.9}$$

Die Wärmekapazität wird dabei durch die Änderung der Entropie mit der Temperatur bestimmt

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \tag{2.10}$$

und das KAUZMANN-PARADOXON tritt auf, da die Wärmekapazität der Schmelze größer ist als die des korrespondierenden Kristalles. Das ist jedoch keine Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, da die Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu$ zwischen der unterkühlten Schmelze und dem stabilen Kristall größer als *null* ist (vgl. DEBENEDETTI und STILLINGER (2001)). Eine Möglichkeit das Kauzmann-Paradox aufzulösen besteht darin, dass die unterkühlte Flüssigkeit ein „ideales“ Glas bei T_K bildet. Dieser thermodynamische Ansatz den Glasübergang zu beschreiben impliziert einen Phasenübergang zweiter Ordnung bei T_K, der durch die Kinetik des Glasüberganges verdeckt wird, da ja der Glasübergang oberhalb der prophezeiten Kauzmann-Temperatur auftritt. Verschiedene experimentelle Arbeiten, Computersimulationen und theoretische Überlegungen (STILLINGER (1988), SANTEN und KRAUTH (2000), GREER (2000) JOHARI (2001), DEBENEDETTI und STILLINGER (2001)) stellen aber die Existenz eines Phasenüberganges sowie das Auftreten eines idealen Glaszustandes in Frage und interpretieren T_k als stoffspezifischen Parameter.

Die Konfigurationsentropie S_C bzw. Überschussentropie S_{exe} einer unterkühlten Schmelze und des Glases hat im Glaszustand ($T < T_f'$) einen relativ konstanten Wert bis $0K$ (vgl. Tab. 2.1). Der konstante Wert $S_C(T_f')$ ist die im Glaszustand eingefrorene Entropie, da die Relaxationszeiten für Umlagerungsprozesse experimentelle Beobachtungen um Größenordnungen übersteigen. Damit hat man in Glas einen Anteil der Unordnung (Entropie) der Schmelze relativ zum Kristall gefangen.

Es gibt also keinen „idealen“ Glaszustand mit einer einzigartigen Struktur. Die geringsten Abkühlraten $q \approx 40K/a$ können in der Natur an rhyolitischen Gläsern[4] beobachtet

[4]Nach der Methode der Doppel-Dichte-Messung, bei der zunächst die natürliche Festkörperdichte und nach einer definierten Labortemperung die volumenrelaxierte Quasi-Normaldichte ermittelt werden, kann die beobachtete Dichteänderung einer Abkühlgeschwindigkeit für den Glasübergangsbereich zugeordnet werden. (KLOESS (2000)).

Tabelle 2.1: Konfigurationsentropie S_C einiger Schmelzen bei T_g mittels kalorimetrischen Messungen bestimmt (Daten aus Richet und Bottinga (1995)).

	Zusammensetzung	T_g $[K]$	$S_C(T_g)$ $J/(mol \cdot K)$
	SiO_2	1480	5.5±0.1
Di	$CaMgSi_2O_6$	1005	24.3±3.0
Ab	$NaAlSi_3O_8$	1100	36.7±6.0
An	$CaAl_2Si_2O_8$	1160	36.8±4.0
Or	$KAlSi_3O_8$	1221	28.3±6.0
Jd	$NaAlSi_2O_6$	1130	16.0±5.0
Ne	$NaAlSiO_4$	990	9.7±2.0

werden. Hierbei zeigt sich, dass man selbst bei so geringen Abkühlgeschwindigkeiten die Dichte D bzw. das Volumen V der Gläser keinen konstanten Wert erreicht. Goldstein (1969) und Goldstein (1972) interpretieren dieses Phänomen anhand der Potentialenergie $V(x)$ im Konfigurationsraum mit mehr oder weniger äquivalenten Energietälern und Barrieren, die unterhalb von T_g nicht mehr passiert werden können (vgl. Owen (1985), Abb. 2.6).

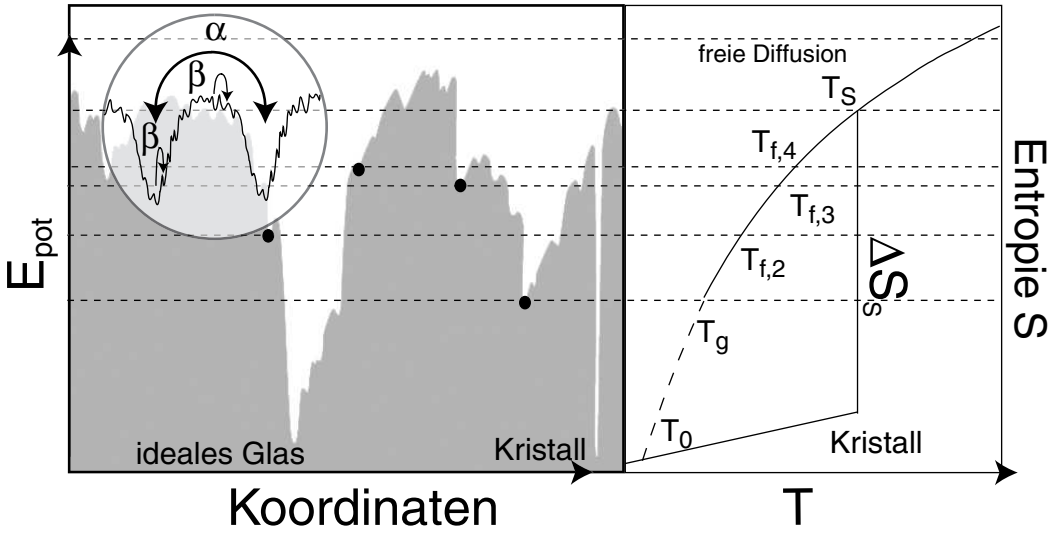


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung (2D-Projektion) der „Energielandschaft“ im multi-dimensionalen Konfigurationsraum für ein Viel-Teilchensystem und die Beziehung zur Entropie S. Die schwarzen Punkte deuten die eingefrorenen Konfigurationen des entsprechenden Glases mit der fiktiven Temperatur $T'_{f,i}$ an. Um T_S wird die Energielandschaft für Transportprozessen sichtbar und es kommt zu einer Aufspaltung in die primäre α-Relaxation sowie sekundäre β-Prozesse (vgl. Abschnitt 2.3). (umgezeichnet nach Owen (1985), Angell (1997), Schneider (2000), Debenedetti und Stillinger (2001)).

2.2 Struktur

Die Beschreibung der Struktur, Dynamik und der Eigenschaften wasserhaltiger multikomponenter silikatischer Schmelzen und Gläser in geowissenschaftlich relevanten Temperatur- $(800 - 2200)K$ und Druckbereichen $(0.001 - 30)GPa$ ist eine enorme Aufgabe. Hinzu kommt, dass das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften auf atomarer Ebene ein fast unlösbares Problem darstellt. Aus diesem Grund gibt es eine Vielzahl verschiedener Ansätze: von theoretischen und experimentellen Untersuchungen einfacher Modellsysteme bis hin zu aufwendigen empirischen Arbeiten an komplexen synthetischen und natürlichen Schmelzen (vgl. MYSEN (1987), MYSEN (1988), PERCHUK und KUSHIRO (1991), SAXENA (1992), NAVROTSKY (1994), STEBBINS ET AL. (1995), AOKI ET AL. (2000)). Die grundlegende Baueinheit in Silikaten sowie silikatischen Gläsern und Schmelzen ist

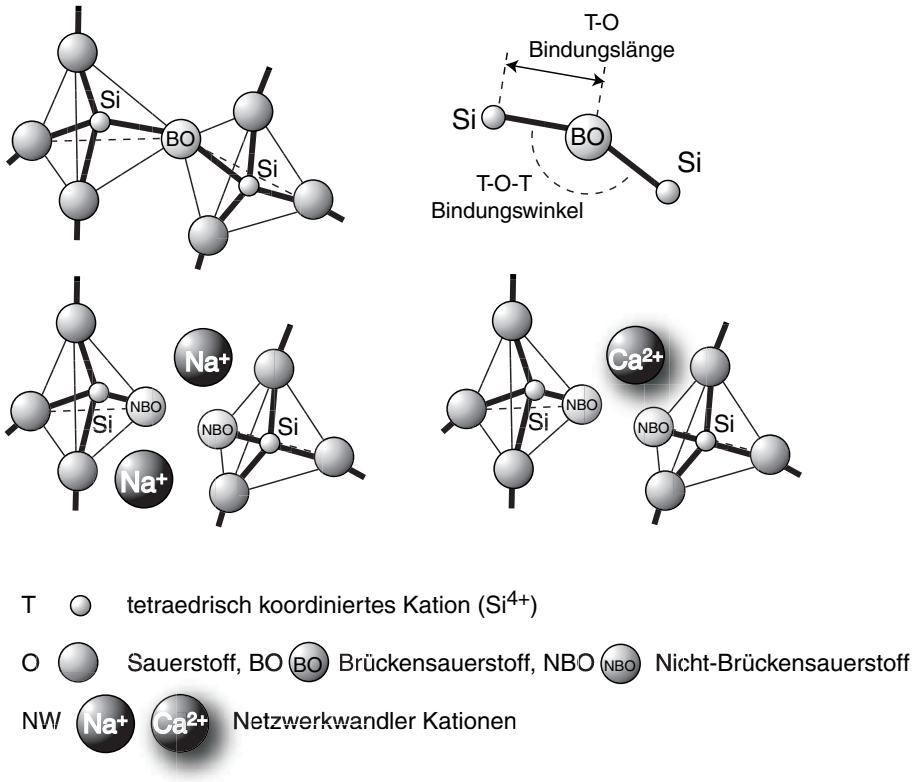


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung zur Definition von NBO/T (umgezeichnet nach ZARZYCKI (1991), MYSEN (1987)).

das $[SiO_4]^{4-}$- Tetraeder[5]. Der Sauerstoff, der zwei benachbarte $[SiO_4]^{4-}$-Tetraeder verknüpft, wird als Brückensauerstoff oder brückenbildender Sauerstoff (BO) bezeichnet. Durch die Einlagerung von Alkali- und Erdalkalioxiden, die als Netzwerkwandleroxide (NW) nicht-brückenbildende Sauerstoffe (NBO) erzeugen, wird das Netzwerk depolymerisiert (Abb. 2.7). Ein entgegengesetzter Effekt wird durch die zusätzliche Anwesenheit von Aluminium im Netzwerk beobachtet (Abb. 2.8). Die Anzahl brückenbildender Sauer-

[5]Die auftretenden Si-O-Bindungen sind ionisch-kovalente Mischbindungen. Der kovalente Anteil beruht auf σ-Bindungen zwischen den Sauerstoff-p-Orbitalen und den gerichteten sp^3-Hybrid-Orbitalen des Siliziums.

stoff pro Silizium bzw. pro tetraedrisch koordiniertes Kation[6] kann als allgemeines Maß zur Charakterisierung des Polymerisationsgrades einer beliebigen silikatischen Schmelze aufgefasst werden (Schröcke (1973)). Meist wird jedoch die Größe[7]

$$\frac{NBO}{T} = 4 - \sum_{i=0}^{4} i c_i Q^{[i]} \tag{2.11}$$

benutzt, mit der Konzentration c_i der strukturellen oder $Q^{[i]}$ Einheiten. Sauerstoffe, die eine Brücke zwischen einem Tetraeder und einem nicht-tetraedrischen Polyeder bilden, sind gerade die nicht-brückenbildenden Sauerstoffe (Abb. 2.7). Für $NBO/T = 0$ ist die

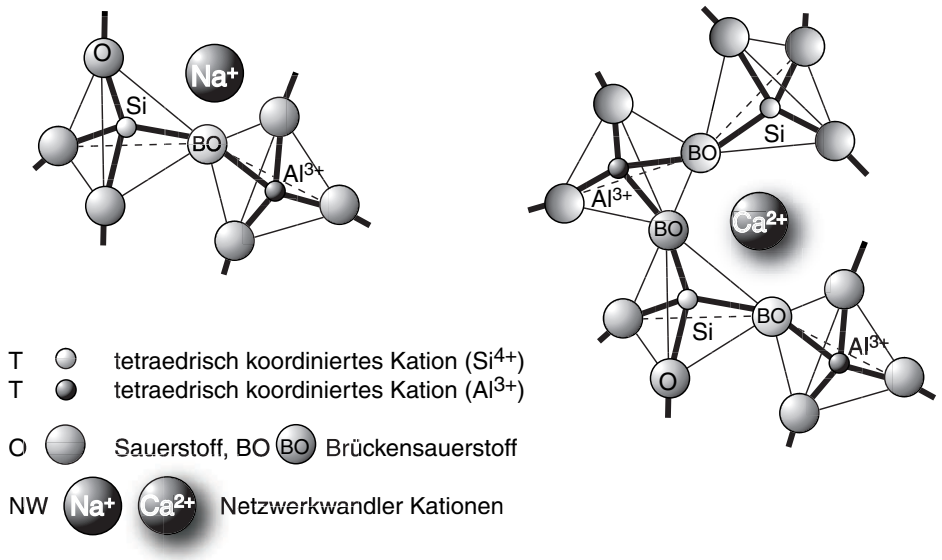


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung zum Einfluss des Aluminiums.

entsprechende Schmelze vollständig polymerisiert[8] und kann stöchiometrisch[9] mit TO_2

[6]Hierbei können auch folgende Ionen tetraedrische Koordination aufweisen: Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, P^{5+} also als Netzwerkbildner (NB) wirken. Im wesentlichen existieren in silikatischen Schmelzen neben dem Si^{4+} folgende Kationen (Hauptelemente): a) Kationen der Netzwerkwandleroxide (NW) wie Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}; b) Aluminium und Kationen (NW) die zur Absättigung der Tetraederposition von Al^{3+} notwendig sind; c) Fe^{3+} als NB und NW sowie Fe^{2+} als NW; d) andere Kationen (im wesentlichen Ti^{4+} und P^{5+}) (Mysen (1987)).

[7]Häufig werden die strukturellen Einheiten auch als so genannte $Q^{[i]}$-Spezies, in Anlehnung an die Notation bei NMR Messungen, angegeben. Ein Tetraeder, der zu i weiteren für $i \in \{0, 4\}$ eine Bindung aufweist, wird mit $Q^{[i]}$ bezeichnet. Da die Konzentration freier Sauerstoffe O^{2-} in Magmen verschwindend gering ist, wird der Depolymerisationsgrad zur Charakterisierung herangezogen (McMillan (1984)).

[8]Bei multikomponenten Schmelzen wird folgendes Schema benutzt:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{\sum_{i=1}^{m} n_i X_i^{n_i^+}}{\sum_{j=1}^{k} T_j}, \tag{2.12}$$

mit dem molaren Anteil der m Netzwerkwandler-Kationen X_i der Ladung n (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+},...) und dem Anteil der k Netzwerkbildner-Kationen T_j ($Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$). Da P^{5+} mit $1.5Ca^{1+}$ assoziiert ist, wird die entsprechende Menge abgezogen. In der Reihenfolge K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} wird die negative Ladung von $[FeO_4]^-$ und $[AlO_4]^-$ abgesättigt (vgl. Mysen (1987)).

[9]Die einfachste Form stellt SiO_2 dar.

(es existieren nur $Q^{[4]}$ Einheiten) charakterisiert werden. Natürliche silikatische Schmelzen enthalten im wesentlichen die strukturellen Komponenten aus Tab. 2.2 (vgl. MYSEN (1987)).

Tabelle 2.2: Strukturelemente in silikatischen Schmelzen, Gläsern und Mineralien nach LIEBAU (1985), MYSEN (1987), KLEBER (1990) und NAVROTSKY (1994)

Strukturelement	NBO/T	ideal $Q^{[i]}$	Beispiel	Silikat
TO_2	0	$Q^{[4]}$	Cristobalit (SiO_2)	Gerüst
$T_2O_5^{2-}$	1	$Q^{[3]}$	Natrosilit ($Na_2Si_2O_5$)	Schicht
TO_3^{2-}	2	$Q^{[2]}$	Diopsid ($CaMg[Si_2O_6]$)	Kette
$T_2O_7^{6-}$	3	$Q^{[1]}$	Åkermanit ($Ca_2Mg[Si_2O_7]$)	Gruppe
TO_4^{4-}	4	$Q^{[0]}$	Olivin ($(Mg,Fe)_2[SiO_4]$)	Insel

Beispielsweise beträgt für das xR_2O-SiO_2-System die mittlere Anzahl $NBO/Si = 2x/(1-x)$. Hieraus geht jedoch nicht die Verteilung der strukturellen Einheiten hervor. Allgemein gilt:

$$2Q^{[i]} \rightleftharpoons Q^{[i-1]} + Q^{[i+1]} \tag{2.13}$$

mit der Gleichgewichtskonstante

$$k_i = \frac{c_{i+1}c_{i-1}}{c_i^2}. \tag{2.14}$$

Der Ansatz einer räumlich statistischen Verteilung der NW führt auf eine statistische Verteilung an strukturellen Einheiten. Für $k = 0$ erhält man gerade eine binäre Verteilung. Die tatsächliche Verteilung an strukturellen Einheiten entspricht eher der binären als der statistischen (Abb. 2.9, vgl. MYSEN (1987), KNOCHE (1993), SCHULTZ-MÜNZENBERG (1999), MARTINY (2001)).

Das $[SiO_4]^{4-}$-Tetraeder kann als nahezu starre Einheit angenommen werden unabhängig vom Grad der Polymerisation. Die Veränderungen in der Silikatstruktur werden bestimmt durch die Bindungswinkel ϕ_B: Si-O-Si (T-O-T) (Brückenwinkel) sowie die nicht-tetraedrischen Polyeder. In kristallinen Materialien mit einem bestimmten Polymerisationsgrad sind Änderungen in der Si-O (1.57Å<Si-O<1.72Å) Bindungslänge verknüpft mit entsprechenden 120° <Si-O-Si< 180° Bindungswinkeln, wobei die Bindungslänge mit fallendem ϕ_B steigt. Mit Zunahme des Polymerisationsgrades also mit fallendem NBO/T fällt ϕ_B (LIEBAU (1985), MYSEN (1987)).

In Schmelzen bestehen nicht solche strengen Verknüpfungen. Veränderungen in ϕ_B ohne Änderung der Bindungslängen führen zur Schwächung der Si-O Bindung. Damit werden die Eigenschaften der Schmelze durch die entsprechenden ϕ_B bestimmt.

Substituiert Al^{3+} isomorph Si^{4+} innerhalb eines $[SiO_4]^{4-}$- Tetraeder[10] in kristallinen Materialien erfolgt eine systematische Verkleinerung von ϕ_B und damit eine Verringerung

[10]Ein spezielles Problem bei den Alumosilikaten kommt mit der Löwensteinregel zum Ausdruck: Eine Verknüpfung von $[AlO_4]$-Tetraedern untereinander wird aus energetischen Gründen vermieden. In den bekannten Alumosilikaten sind dieser Regel entsprechend nur $[AlO_4]$-Tetraedern mit $[SiO_4]^{4-}$-Tetraedern verknüpft (LIEBAU (1985)). Damit existieren keine *Al-O-Al* -Bindungen sondern lediglich *Al-O-Si* und *Si-O-Si* Bindungen (PLICHTA (1996)). Bis heute wird die Struktur von Natrium-Alumosilikatgläsern mit $Al/Na > 1$ und $Si/Al > 1$ kontrovers diskutiert. Einige Autoren nehmen an, dass Al als NW wirkt. Al hat als NF eine Koordinationszahl von 4 dagegen als NW zwischen 3 und 6 (abhängig von der Netzwerk-

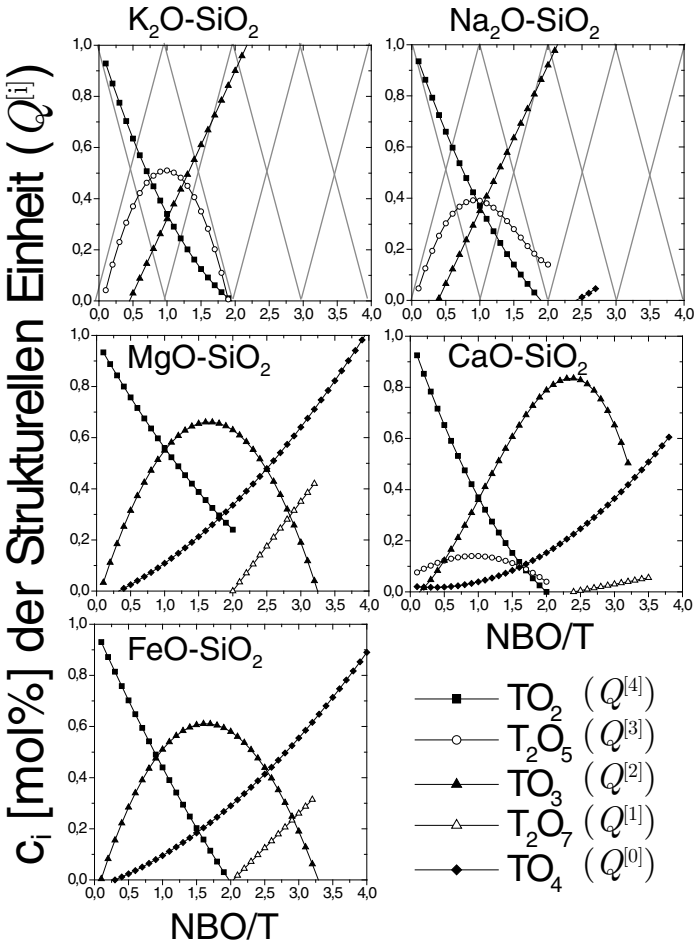


Abbildung 2.9: Experimentell ermittelte strukturelle Einheiten in Abhängigkeit von NBO/T für verschiedene binäre Systeme. Die in den beiden Diagrammen der binären Alkali-Silikatgläser eingezeichneten Linien entsprechen gerade einer binärer Verteilung struktureller Einheiten (umgezeichnet nach Mysen (1987)).

der T-O Bindungsstärke. Der notwendige Ladungsausgleich der $[AlO_4]$-Tetraeder wird durch die Einbeziehung der Netzwerkwandler erreicht[11], wobei das ausgleichende Ion nicht mehr als NW auftreten kann. Spektroskopische Untersuchungen (Raman, IR, Mössbauer, XRDF, EXAFS, XANES, NMR) an verschiedenen einfachen Systemen $(Na, K)_2O$-Al_2O_3-SiO_2, $(Ca, Mg)O$-Al_2O_3-SiO_2 sowie Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 haben gezeigt, dass bei einem Ladungsausgleich mit Na^+ bzw. K^+ ähnliche Struktureinheiten bestehen, jedoch zwischen den Alkali- und Erdalkali-Systemen deutliche Unterschiede beobachtet werden können (Mysen (1987), Stebbins et al. (1995)). Weiterhin kann eine Abhängigkeit des Auftretens struktureller Einheiten mit dem Al/Si-Verhältnis im Tectosilikat-

struktur). Andere Autoren gehen davon aus, dass Al analog zu Na als Ladungsausgleich durch Bildung von $Al^{3+}3[AlO_4]^-$ analog zu $Na^+[AlO_4]^-$- Gruppen herangezogen wird (vgl. Schultz-Münzenberg (1999)).

[11] Die Reihenfolge des Ladungsausgleiches ($K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > (Fe^{2+}) > Mg^{2+}$) wird durch die Feldstärke $F = \frac{z}{a^2}$ der entsprechenden Kationen mit der Wertigkeit z und dem Van der Waals-Radius a bestimmt (Bottinga und Weill (1972)).

system SiO_2-Ab-Ne-Jd (SIEWERT (1993), SIEWERT und ROSENHAUER (1997), PLICHTA (1996)) sowie Ab-An (CRANMER und UHLMANN (1981), RICHET und BOTTINGA (1984), HUMMEL und ARNDT (1985), MARTENS ET AL. (1987), MYSEN (1988)) mit konstantem Polymerisationsgrad beobachtet werden. Die Strukturelemente von Albit-Glas und Schmelze ähneln einer gestopften SiO_2 Struktur, wohingegen die Strukturelemente von Anorthit-Glas und Schmelze einer Feldspat-Struktur ähnlich sind (vgl. TAYLOR und BROWN (1979a), TAYLOR und BROWN (1979b), MYSEN (1988), NAVROTSKY (1994), BROWN ET AL. (1995)).

Zu Untersuchungen der Struktur natürlichen Gläser verschiedenster Zusammensetzung gibt ZOTOV (2003) einen Überblick. HEIDE ET AL. (2003a) klassifiziert natürliche Gläser rhyolitischer Zusammensetzung verschiedenster Bildungsbedingungen speziell im Hinblick auf die Temperaturvorgeschichte und den Wassergehalt. Natürlichen rhyolitischen Obsidianen mit geringem Wassergehalt $< 0.5 Masse\%$ kann einer Struktur zwischen Quarz und Cristobalit zugeordnet werden im Gegensatz zu SiO_2-Glas (vgl. Abb. 2.10).

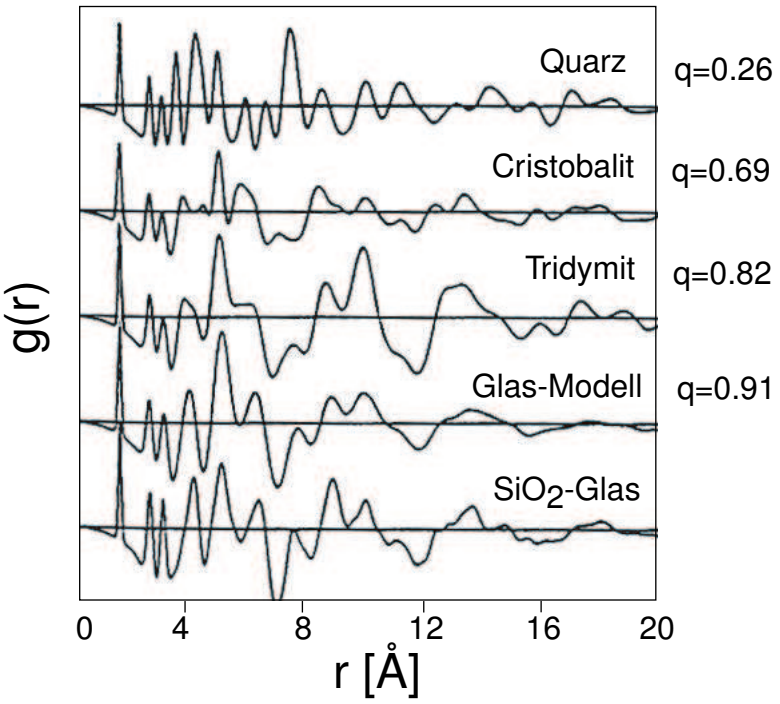


Abbildung 2.10: Experimentell bestimmte Paarverteilungsfunktion $g(r)$ für SiO_2-Glas im Vergleich zu einem ungeordneten CRN Modell-Glas aus 1412 Atomen sowie quasi kristallinem Tridymit, Cristobalit und Quarz (umgezeichnet nach NAVROTSKY (1994)). Eine statistische Analyse der Korrelation zwischen Glas und quasikristallinen Strukturen sowie Modell-Glas ergibt die Korrelationskoeffizienten q. Die quasi-kristallinen Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ von Cristobalit und Tridymit, mit der Verknüpfung von Tetraedern zu Sechserringen, zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit den experimentellen Daten des SiO_2-Glases (vgl. BROWN ET AL. (1995)).

Die Nahordnung einer Schmelze bzw. eines Glases ist also aus strukturellen Einheiten aufgebaut, die auch den Aufbau der korrespondierenden kristallinen Phasen charakterisie-

ren. Für einfache Flüssigkeiten kann der Grad der Nahordnung (lokalen Ordnung) nach der mittleren kugelsymmetrischen Verteilung der Atome um ein Zentralatom beurteilt werden. Die Verteilung kann durch eine gewisse Dichtefunktion $\varrho(\vec{r})$ charakterisiert werden, die gleich der mittleren Anzahl der Atome in einer Volumeneinheit in Entfernung r vom Zentralatom ist, die die Paarverteilungsfunktion $g(\vec{r})$ mit $\varrho(\vec{r}) \cdot 4\pi\vec{r}^2 d\vec{r} = g(\vec{r})d\vec{r}$ also mittlere Anzahl der Atome oder Moleküle, die sich in einem Abstand zwischen $\vec{r}$ und $\vec{r} + d\vec{r}$ vom Zentralatom befinden, angibt (Frenkel (1957), Abb. 2.10).

$g(\vec{r})$ beschreibt so eine Teilchendichte, anzutreffen im Mittel über die Zeit an einem bestimmten Ort um das Zentralatom. Nimmt man die Atome als unbeweglich an den Gitterplätzen des Kristallgitters, so sind $g(\vec{r})$ und $\varrho(\vec{r})$ Sprungfunktionen (vom Typ der Diracschen δ-Funktion), die nur für diskrete $\vec{r}_i$ von Null verschiedene Werte annehmen. Da Gläser und Flüssigkeiten keine ausgezeichneten Richtungen besitzen, ist auch die Paarverteilungsfunktion isotrop:

$$g(\vec{r}) = g(|\vec{r}|) = g(r). \tag{2.15}$$

Die Theorie der Flüssigkeiten zielt insbesondere darauf, ausgehend von den in Flüssigkeiten wirksamen Wechselwirkungskräften $g(r)$ zu berechnen. Das Problem der Lösung ist wesentlich schwieriger als bei Gasen oder Kristallen. Schon das einfachste System[12] lässt sich nicht analytisch exakt behandeln. In einem solchen System werden Computersimulationen (Molekulardynamik- und Monte-Carlo-Methoden) benutzt. Kennt man sowohl das Wechselwirkungspotential als auch die Paarverteilungsfunktion, lassen sich eine Reihe wichtiger thermodynamischer Größen bestimmen wie bspw. die innere Energie oder Kompressibilität (Strobl (2002)).

Die Topologische Beschreibung von Gläsern kann aus den Abständen und der Verknüpfung der Atome untereinander durchgeführt werden (vgl. Heide (2002)). Unabhängig von der Topologie ist Glas in drei Strukturbereiche unterteilbar: (i) kurze Reichweite (Nahbereichsstruktur), (ii) mittlere Reichweite (intermediäre Struktur) und (iii) lange Reichweite (langreichweitige Struktur). Damit ist es möglich, eine differenzierte Klassifizierung der Struktur der Gläser vorzunehmen.

Nach Heide (2002) ergeben sich damit fünf **Strukturbereiche** (vgl. Abb. 2.11):

I: Verknüpfung von zwei Knoten mit einer Kante
(1. Koordinationssphäre, $[SiO_4]^{4-}$-Tetraeder)

II: Verknüpfung des Motives I zu einem Winkel bzw. einer Fläche
(2. Koordinationssphäre, T-O-T Brückenwinkel)

III: Verknüpfung des Motives II zu raumfüllenden Polyedern
(Netzwerkhohlräume)

IV: Verknüpfung des Motives III zu einem lückenlos gefüllten Raum, kohärente Wiederholung von Bereich III, Begrenzung durch topologische Defekte
(Vorordnungsbereiche)

V: Verknüpfung von Bereich V bis zur makroskopischen Größenordnung
(Gefüge in phasengetrennten Gläsern)

[12] Eine "Flüssigkeit" aus harten Kugeln, ohne Anziehungskräfte zusammengehalten in einem fest vorgegebenen Volumen.

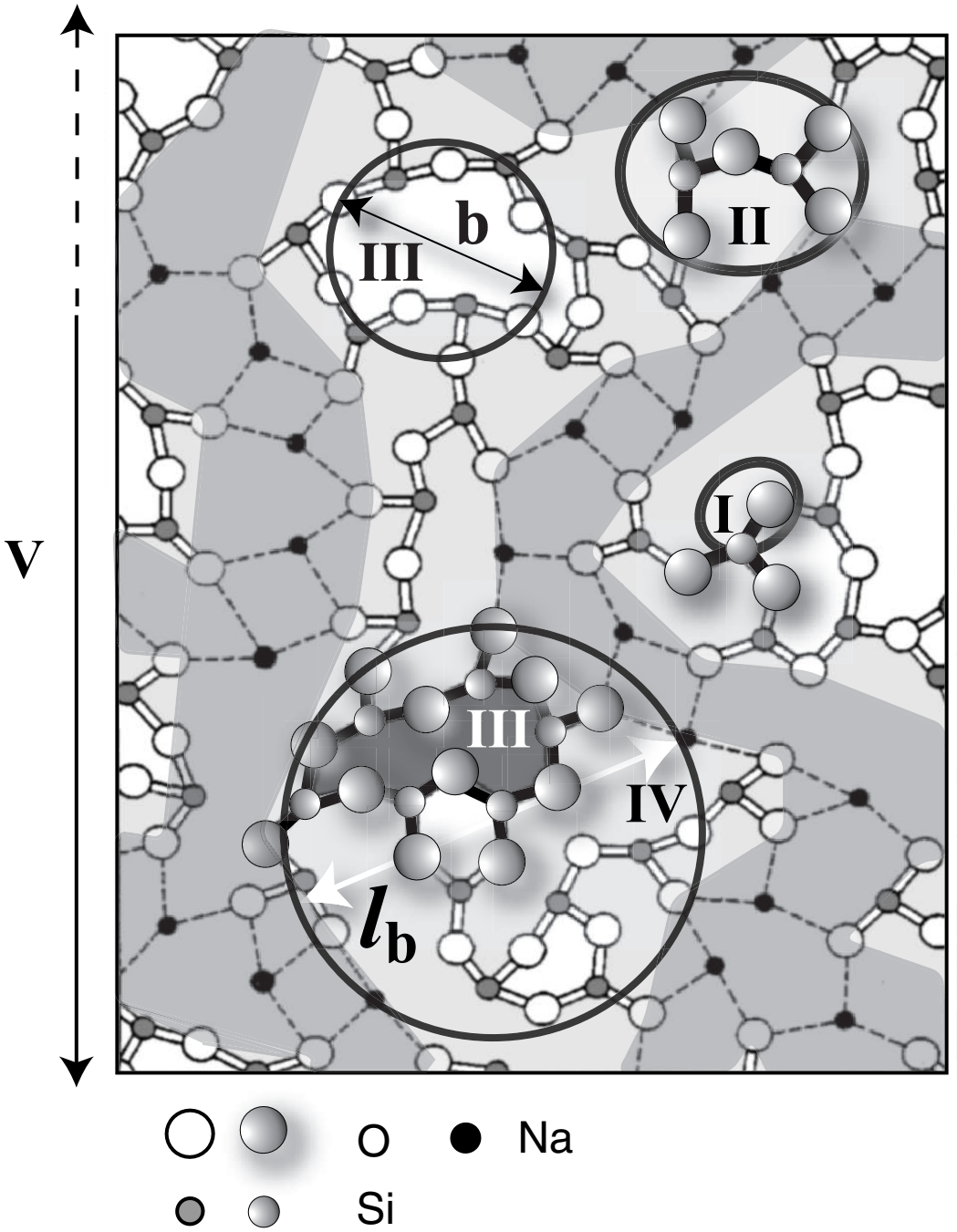


Abbildung 2.11: GREAVES (1985) entwickelt als Modellvorstellung ein so genanntes „Modified Random Network“ (MRN) zur Charakterisierung der Glasstruktur als Gegenstück zum „Continuous Random Network“ (CRN) von ZACHARIASEN (1932) als eine der ersten Vorstellungen von der Glasstruktur und Vorhersage von Transportprozessen. Das MRN sagt, speziell angewandt auf binäre Alkalisilikatgläser, so genannte „Mikrokanäle“ voraus, in denen sich die Alkaliionen über relativ große Entfernungen bewegen können (GREAVES und NGAI (1995), BROWN ET AL. (1995), SUNYER ET AL. (2002)). Unterhalb einer bestimmten Konzentration an Alkali-Ionen werden die Kanäle jedoch unterbrochen und die Bewegung der Ionen durch das polymerisierte Netzwerk eingeschränkt. Eingezeichnet der mittlere Durchmesser der raumfüllenden Polyeder b und die Korrelationslänge l_b sowie die Strukturbereiche **I**-**V** nach HEIDE (2002).

2.3 Transportprozesse

Diffusion D, elektrische Leitfähigkeit σ und Viskosität η lassen sich als Transportphänome auffassen, bei denen eine räumliche Inhomogenität (Gradient $\nabla\mu$) einer gewissen Größe μ den Transport (Fluss $\vec{J}$) einer anderen Größe mit der Proportionalitätskonstante $X = \{D, \sigma, \eta\}$ auslöst (vgl. Gerthsen und Vogel (1993))[13]:

$$\vec{J} = -X\nabla\mu \tag{2.16}$$

$$\dot{\mu} = X\triangle\mu. \tag{2.17}$$

Zur allgemeinen Theorie der Transportprozesse in kondensierter Materie wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen (Frenkel (1957), Haarer (1995), Ashcroft und Mermin (2001), Strobl (2002), Kopitzki und Herzog (2002)). An dieser Stelle erfolgt lediglich ein kurzer Überblick speziell zur Verknüpfung der mechanischen Relaxation mit Transportprozessen oberhalb und unterhalb T_g.

Tabelle 2.3: Verschiedene Transportprozesse in silikatischen Gläsern und Schmelzen.

Eigenschaft	**transportierte Größe**	**Einheit**
Diffusion	Materie	$[D] = \frac{m^2}{s}$
elektrische Leitfähigkeit	Materie	$[\sigma] = \frac{S}{m} = \frac{1}{\Omega m}$
Viskosität	Impuls	$[\eta] = Pas$
thermische Leitfähigkeit	Energie	$[\kappa] = \frac{J}{Kms}$

Man kann den Diffusionskoeffizienten D_i durch die Schrittweite λ_i und die Häufigkeit sehr vieler „kleiner Sprünge“ der Spezies i in zufälliger Richtung mit der Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Fuchser (1996))

$$D_i = \frac{\lambda_i^2}{2\tau_i} \tag{2.18}$$

ausdrücken. τ_i ist die Zeit, in der die Teilchen einen Sprung der Länge λ_i ausführen und die als die entsprechende Relaxationszeit der Spezies aufgefasst werden kann.

(a) In Flüssigkeiten gibt die Einstein-Beziehung einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D_i und der Ionenbeweglichkeit u_i einer bestimmten Spezies i an:

$$D_i = \frac{u_i RT}{zF} \tag{2.19}$$

mit der Faradayschen Konstante F, der Wertigkeit z, der Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T. Mittels der molaren Ionenbeweglichkeit $\gimel_i = zu_iF$ ergibt sich aus Gleichung (2.19) die Nerst-Einstein Gleichung:

$$D_i = \frac{\gimel_i RT}{z^2F^2} = \frac{k_BT\sigma_i}{n_ie^2}, \tag{2.20}$$

[13] ∇ ist der Nabla Operator und $\triangle$ ist der Laplace Operator.

die für geladene Teilchen der Dichte n_i und Ladung e Diffusion und Leitfähigkeit σ verknüpft. Zwischen Tracerdiffusionskoeffizienten D_i' und dem D_i aus der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich das Haven-Verhältnis $H_R = \frac{D_i'}{D_i} = \{0.2..1.0\}$ (PAULMANN (1998)). Unter Annahme sphärischer Ionen mit einem hydrodynamischen Radius a_i, die sich in einem Medium mit einer Viskosität η bewegen, erhält man mit der Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_i} \tag{2.21}$$

einen Zusammenhang zur Viskosität η (vgl. ZARZYCKI (1991), FRENKEL (1957), ATKINS (1999)). Aufgrund der Ableitung aus den Vorstellungen der Kontinuummechanik ist die Stokes-Einstein-Gleichung nicht auf Kationendiffusionsprozesse anwendbar, da sich die Ionen nicht in einem Medium mit konstanter Viskosität bewegen (MUNGALL (2002)).

Nach der Theorie des Übergangszustandes besteht ein fundamentaler Zusammenhang zwischen der Diffusion und der Viskosität (GLASSTONE ET AL. (1941)). MUNGALL (2002) leitet daraus eine Gleichung zur Beschreibung der Bewegung von Ionen (gelösten Partikeln i) in der Schmelze j ab, deren Bewegung die Umordnung der Struktur darstellt:

$$\frac{D_i \eta}{T} = \frac{\lambda_i^2 k_i}{\lambda_j^3 k_j} k_B \tag{2.22}$$

mit den Geschwindigkeitskonstanten k_i, k_j und den Abständen λ_i, λ_j zwischen zwei benachbarten Gleichgewichtspositionen. Hat man es mit einem Einkomponentensystem zu tun, dann geht (2.22) in die Eyring Gleichung über:

$$D_i = \frac{k_B T}{\eta \lambda_i}. \tag{2.23}$$

(b) Im Glaszustand können Diffusionsprozesse beobachtet werden, wenn die entsprechenden Kationen einen Platzwechselprozess mit der Sprungrate Γ ausführen (PAULMANN (1998)):

$$\Gamma = f_0 \exp\left(\frac{\Delta S_a}{k_B} - \frac{\Delta H_a}{k_B T}\right) \tag{2.24}$$

mit der Schwingungsfrequenz des diffundierenden Ions f_0, der Aktivierungsentropie ΔS_a und der Aktivierungsenthalpie ΔH_a. Es existieren verschiedene Zugänge die Platzwechselprozesse zu beschreiben (FRISCHAT (1975), PAULMANN (1998), DOREMUS (2002), ROSELIEB und JAMBON (2002)):

- Das phänomenologische Modell von ANDERSON und STUART (1954) berechnet die Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta H_a = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{Z Z_O e^2}{r + r_O} - \frac{Z Z_O e^2}{\lambda/2}\right) + 4\pi G_\infty r_D (r - r_D)^2 \tag{2.25}$$

  mit dem Kovalenzparameter γ, den elektrischen Ladungen der Kationen Ze bzw. Sauerstoffionen $Z_O e$, den zugehörigen Ionenradien r und r_O, der Sprungweite λ, dem unrelaxierten Schermodul G_∞ und dem Radius des zu dehnenden Zwischenraumes $r_D = 0.43$Å für ein rhyolitisches Glas (DOREMUS (2002)).

- Das Konzept von Frenkel (1957), bei dem durch Dissoziationsprozesse Leerstellen gebildet werden, bestimmt die Gesamtenergie der elastischen Deformation $W_{AS} = 4\pi G_\infty r_D (r - r_D)^2$ in (2.25) zu $W = 2W_{AS}$.

- Das Cluster-Durchlass-Modell von Ingram (1989) beschreibt die Ionenbewegung auf bevorzugten Perkolationspfaden (CRN), die durch Verunreinigungen blockiert werden können.

- Bunde et al. (1994) schlagen anhand von Monte-Carlo-Computersimulationen ein Dynamisches Strukturmodell vor, unter der Annahme, dass die Glasstruktur auch weit unterhalb T_g noch nicht komplett eingefroren ist und bei Platzwechselprozessen noch relaxieren kann. Speziell zur Erklärung des Mischalkalieffektes zieht Maass (1999) dieses Modell heran.

- Glass und Nassau (1980) schlagen ein Modell vor, dass sich an die strukturelle Unordnung oxidischer Gläser anlehnt, durch die Annahme einer Gaußverteilung mit variabler Breite der beweglichen Ionen auf den Gitterplätzen.

Der grundsätzliche Mechanismus der Diffusion ist jedoch ähnlich zur Diffusion in Flüssigkeiten (Glasstone et al. (1941)). Die Temperaturabhängigkeit der Diffusions-, elektrischen Leitfähigkeits- und mechanischen Relaxationsprozesse kann in den meisten Fällen durch eine Arrheniusgleichung beschrieben werden (vgl. Frischat (1975), Paulmann (1998), Maass (1999), Ngai (2000)):

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{a,D}}{RT}\right), \tag{2.26}$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{a,\sigma}}{RT}\right), \tag{2.27}$$

$$\tau_\sigma(T) = \tau_{0,\sigma} \exp\left(\frac{E_{a,\sigma}}{RT}\right), \tag{2.28}$$

$$\tau_{mech}(T) = \tau_{0,mech} \exp\left(\frac{E_{a,mech}}{RT}\right), \tag{2.29}$$

mit der absoluten Temperatur T, wobei zwischen den Prozessen lediglich im Vorfaktor Unterschiede bestehen und die Aktivierungsenergie übereinstimmen sollte

$$-R\frac{\partial \ln D}{\partial(1/T)} = -R\frac{\partial \ln \sigma}{\partial(1/T)} = R\frac{\partial \ln \tau_{mech}}{\partial(1/T)} = R\frac{\partial \ln \tau_\sigma}{\partial(1/T)} = E_a. \tag{2.30}$$

Damit ist es möglich, Vergleiche zwischen verschiedenen Messmethoden vorzunehmen, besonders im Hinblick auf die entsprechende Aktivierungsenergie der mechanischen Relaxationsprozesse (Bartenev (1983), Roling und Ingram (1998b), Roling und Ingram (1998a), Roling (2001), Martiny (2001)):

$$E_{a,\tau_{mech}} = \begin{cases} E_{a,D,\sigma} & \text{für} \quad T < T_c \\ E_{a,\eta}(T) & \text{für} \quad T > T_c \end{cases}. \tag{2.31}$$

In Abb. 2.12 ist (2.31) schematisch dargestellt. Oberhalb der durch die idealisierte Moden-

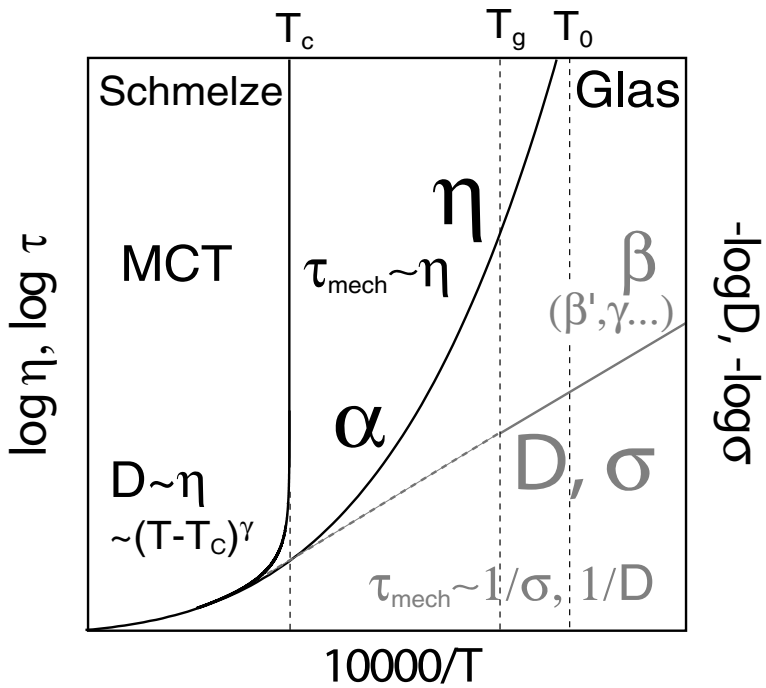


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Auftretens der verschiedenen Transportprozesse. Im Temperaturbereich unterhalb T_g wird die mechanische Relaxation bestimmt durch die Bewegung mobiler Ionen im Glasnetzwerk. Oberhalb T_g ist der mechanische Relaxationsprozess zudem verknüpft mit dem viskosen Fließen. Es kann der langsame α-Prozess, der den „schnellen“ β'-Prozess überlagert, beobachtet werden. Oberhalb einer bestimmten kritischen Temperatur T_c sind Diffusionsprozesse und viskoses Fließen nicht mehr voneinander zu unterscheiden.

Kopplungs-Theorie[14] (mode coopling theory, MCT, GÖTZE und SJÖGREN (1992)) vorhergesagten kritischen Temperatur T_c verhält sich das System ergodisch[15] und unterhalb nichtergodisch. Das heißt, dass Dichtefluktuationen unterhalb T_c eingefroren sind. Oberhalb T_c kann nicht mehr unterschieden werden zwischen der strukturellen α-Relaxation und sekundären β-Relaxationen. Unterhalb T_c sind Diffusionsprozesse und die strukturelle α-Relaxation getrennt zu beobachten. Im Spektrum der inneren Reibung treten charakteristische sekundäre β-Verlustmaxima auf. Ergodizität kann durch Einführung von Hüpfprozessen in der erweiterten MCT auch unterhalb T_c wieder hergestellt werden. Es wird für $T > T_c$ die Temperaturabhängigkeit des α-Prozesses durch folgende Form dargestellt (SCHNEIDER (2000), vgl. Abschnitt 3.4):

$$\tau_\alpha \propto \eta \propto (T - T_c)^\gamma. \tag{2.32}$$

[14]Die Moden-Kopplungs-Theorie ist eine aus den mikroskopischen Gleichungen des Mori-Zwanzig-Formalismus abgeleitete Beschreibung der Kinetik von Flüssigkeiten (SCHNEIDER (2000)).

[15]Nicht-Ergodizität bedeutet, dass die Korrelationsfunktion Φ nicht gegen einen erwarteten Gleichgewichtswert $\lim_{t\to\infty} \Phi(t) = \Phi_\infty = 0$ konvergiert, sondern einen endlichen Wert $\Phi_\infty > 0$ erreicht. Da die entsprechenden Kopplungsparameter temperaturabhängig sind, findet man eine kritische Temperatur T_c bei der die Existenz einer nichtergodischen Phase zum ersten mal beobachtet werden kann. In diesem Sinne spricht man auch beim Glasübergang von einem Phasenübergang. In der Literatur wird hierbei üblicherweise von Ergodizitäts- bzw. Nichtergodizitätsübergang gesprochen.

mit dem Parameter γ. Als allgemeine Regel gilt (Buchenau (2003b))

$$\tau_\alpha(T_c) \approx 10^{-7}s. \tag{2.33}$$

Die Unterscheidung der Dynamik des primären α-Prozesses und eines β_{fast}-Prozesses (im Sinne einer mikroskopisch schnellen Bewegung) oberhalb T_c im Bereich der unterkühlten Flüssigkeit wird jedoch durch die MCT vorhergesagt und durch Neutronen- und Lichtstreuungs-Experimente an verschiedenen Glasbildner sowie durch Computersimulationen bestätigt (Rössler und Sokolov (1996), Buchenau (2003b), vgl. Abb. 2.13). Das Hauptproblem bei der MCT besteht in der Analyse des α-Prozesses. So kann (2.32) experimentell nur in kleinen Temperaturbereichen beobachtet werden. Identifiziert man T_c mit der Vogeltemperatur T_0 oder der Glastransformationstemperatur T_g, dann lassen sich aber experimentelle Relaxationszeiten und (2.32) nicht mehr in Übereinstimmung bringen. Ein Vergleich mit experimentellen Daten führt zu der sinnvollen Aussage $T_c > T_g > T_0$ und $T_c/T_g \approx 1.3...2.6 \propto 1/m$ für silikatische Schmelzen (Hess (1996), Pfeiffer (1998)). Da nach der Modenkopplungstheorie für $T < T_c$ der α-Prozess nicht mehr auftreten soll, experimentell aber sogar besonders stark ausgeprägt bei $T \approx T_g$ beobachtet wird, ist man heute generell der Meinung, dass die Modenkopplungsapproximation eine gute Theorie für $T > T_c$ ist, dagegen aber für Temperaturen unterhalb T_c versagt. Trotz dieser Schwierigkeiten ist die Modenkopplungstheorie heute die am weitesten vorangetriebene analytische Darstellung, die wesentliche Erscheinungen des Glasüberganges richtig erfasst und an sich auch viele Möglichkeiten einer Generalisierung beinhaltet (Schulz (2000)).

Bei der MD-Simulation werden die klassischen Bewegungsgleichungen für Teilchen[16] im Kasten (MD-Box) numerisch integriert. Die sich daraus ergebende Kenntnis von Ort und Geschwindigkeit (bei Molekülen auch Orientierung und Winkelgeschwindigkeit) als Funktion der Zeit für jedes der Teilchen bedeutet eine vollständige Beschreibung des Systems im klassischen Sinne. Mittels statistischer Physik können prinzipiell alle interessierenden strukturellen, dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften berechnet werden. Meist reichen schon Zeiten von $1ps$ zur Beschreibung der Dynamik des „realen“ Systems aus (Haberlandt et al. (1995)). Abb. 2.13 zeigt den Verlauf der schematischen Lösung der MCT anhand des Zerfalls der zeitlichen Korrelationsfunktion, der proportional ist zur Entwicklung der intermediären, inkohärenten Streufunktion[17] $F_s(q,t)$ aus der MD-Simulation.

Der Zerfall der Korrelationsfunktion $\Phi(t)$ wird durch verschiedene aufeinanderfolgende Regime kontrolliert. Nach einer Startphase folgt für den Zerfall (schneller β-Prozess β_{fast}) ein Potenzgesetz $\Phi(t) - \Phi_\infty \propto t^{-a}$. Im Bereich $T > T_c$ folgt ein Plateau $\Phi(t) \cong \Phi_\infty(T_c)$,

[16]Eine bestimmte Anzahl von Teilchen wird - in der Regel - in einem würfelförmigen Kasten verteilt. Die zur Untersuchung wichtigen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen im System können meist durch Paar-Potentiale beschrieben werden mit dem Gesamtpotential als Summe der Paar-Potentiale (Haberlandt et al. (1995)).

[17]Der quantitative Zusammenhang zwischen den dynamischen Strukturfaktoren und der molekularen Dynamik wird durch die Zeitkorrelationsfunktionen hergestellt. Dazu werden zeitabhängige Positionsvektoren eingeführt, so dass im Produkt der Streuamplituden ein Ortsvektor bei der Zeit Null und der andere bei der Zeit t betrachtet wird. Werden nun diese Produkte über das Ensemble der Trajektorien $r_i(t)$ im thermischen Gleichgewicht gemittelt, so erhält man die intermediäre, inkohärente Streufunktion $F_s(q,t)$, die experimentell durch quasielastische Neutronenstreuung und theoretisch durch Molekulardynamiksimulationen zugänglich ist. Unter anderem können die verschiedenen Transportbereiche in ungeordneten Systemen - ballistisch, diffusiv sowie lokalisiert - unterschieden werden (Morgan und Spera (2001), Abb. 2.13).

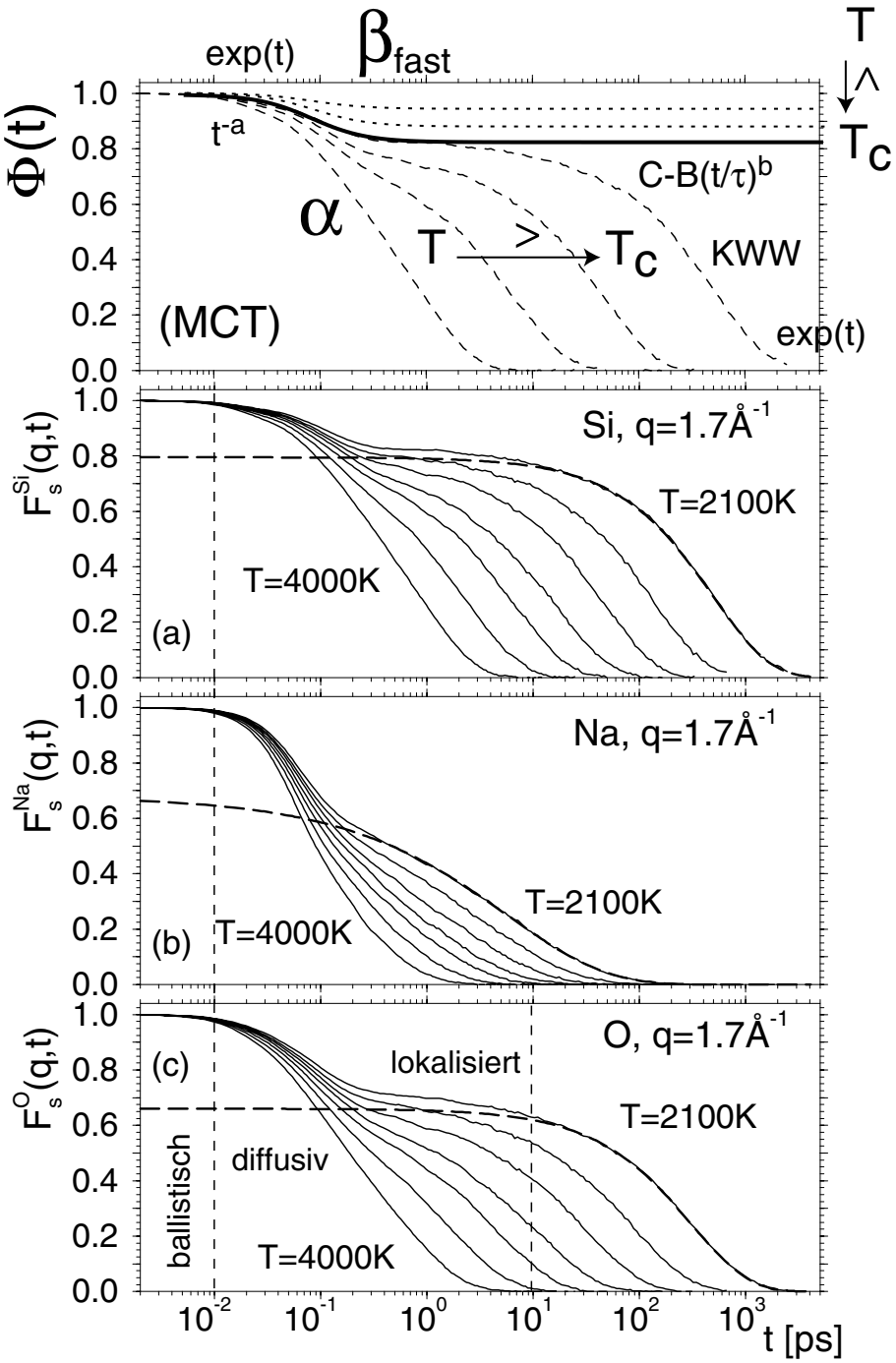


Abbildung 2.13: (oben) Schematische Darstellung der Lösung der Modenkopplungstheorie (zeitlicher Zerfall der Streufunktion $\Phi(t)$). Die durchgezogene Linie entspricht der kritischen Temperatur T_c. Die gestrichelten Linien sind nichtergodische ($T < T_c$) und die gepunkteten Linien ergodische ($T > T_c$) Lösungen. (a)-(c) Intermediäre, inkohärente Streufunktion $F_s(q,t)$ (Molekulardynamik Computersimulation eines Na_2O-$2SiO_2$-Glases) in Abhängigkeit von der Zeit t für Si, O, and Na (von oben nach unten) für verschiedene Temperaturen und dem Wellenzahlvektor $q = q_2 = 1.7$ Å^{-1}. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen der Kurve $T = 2100$ K mit einer KWW-Funktion (umgezeichnet nach RÖSSLER und SOKOLOV (1996), SCHULZ (2000) und HORBACH und KOB (2002)).

das umsolänger besteht, je näher man sich an T_c befindet. Unterhalb T_c hat das Plateau höhere Werte $\Phi(t) \approx ((T < T_c) > \Phi_\infty(T_c)$ und stellt gleichzeitig den Endwert der Korrelationsfunktion dar (vgl. Abb. 2.13 (oben)). Für längere Zeiten wird die α-Relaxation vom von Schweidler-Gesetz $\propto \Phi_\infty(T_c) - B(t/\tau)^b$ eingeleitet. Die Relaxationszeit τ ist dabei bestimmt durch:

$$\tau \propto (T - T_c)^{-\frac{1}{2a}+\frac{1}{2b}} \tag{2.34}$$

und divergiert bei $T \rightarrow T_c$. Der weitere Verlauf lässt sich analytisch nicht mehr bestimmen. Numerische Untersuchungen sprechen jedoch für ein KWW-Verhalten (vgl. Abschnitt 3.3). Für sehr lange Beobachtungszeiten wird ein exponentielles Abklingen erwartet (Schulz (2000)). Die Fouriertransformation der zeitabhängigen Streufunktion liefert

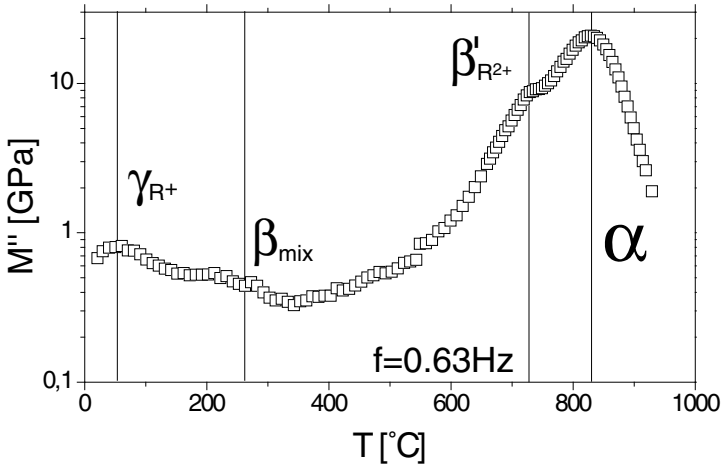


Abbildung 2.14: Temperaturabhängigkeit des Imaginärteils M'' des komplexen E-Modules $M^\star$ eines vulkanischen Glases (Obsidian vom Rabensteinrücken, Island) zur Nomenklatur der mechanischen Spektren bei den Biegependelexperimenten (Bartenev (1983), Dingwell (1995), Webb (1997)). Der α-Prozess stellt den Relaxations-Übergang bei der höchsten Temperatur dar. Mit abnehmender Temperatur werden die entsprechenden Maxima nach dem griechischen Alphabet bezeichnet. β' wird hierbei meist vom Glasübergang verdeckt. Mit β werden gekoppelte Prozesse (Wechselwirkungen zwischen Alkali-Kationen, Alkali-Kationen und Wasser bzw. Erdalkali-Kationen) bezeichnet. Der γ-Prozess wird häufig mit der Bewegung von Alkali-Kationen in Verbindung gebracht.

die frequenzabhängige dynamische Streufunktion $F_S(q,\omega)$ (Strobl (2002)), welche mit dem Imaginärteil $\chi''(q,\omega)$ einer verallgemeinerten Suszeptibilität $\chi^\star(q,\omega)$ verknüpft ist

$$F_S(q,\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega}\chi''(q,\omega) \tag{2.35}$$

(Donth (1992), vgl. Abschnitt 7.1.4). In Analogie hierzu wird die Dynamik der mechanischen Relaxation (struktureller α-Prozess und sekundäre β, γ-Prozesse die sich vom β_{fast}-Prozess jedoch unterscheiden), mit dem komplexen frequenzabhängigen Modul (Scher-, E- bzw. Kompessionsmodul) $A^\star(\omega,\tau)$ bzw. der entsprechenden Nachgiebigkeit $C^\star(\omega,\tau)$ charakterisiert, die mittels Methoden der mechanischen Spektroskopie analysiert werden können (vgl. Abb. 2.14). Die inverse Fouriertransformation führt zur zeitaufgelösten mechanischen Relaxations- $x(t,\tau)$ bzw. Retardationsfunktion $f(t,\tau)$, für die ebenfalls die

oben beschriebenen Effekte beobachtet werden können. (vgl. Abb. 2.15, SIEWERT (1993), SIEWERT und ROSENHAUER (1997), KURKJIAN (1963)).

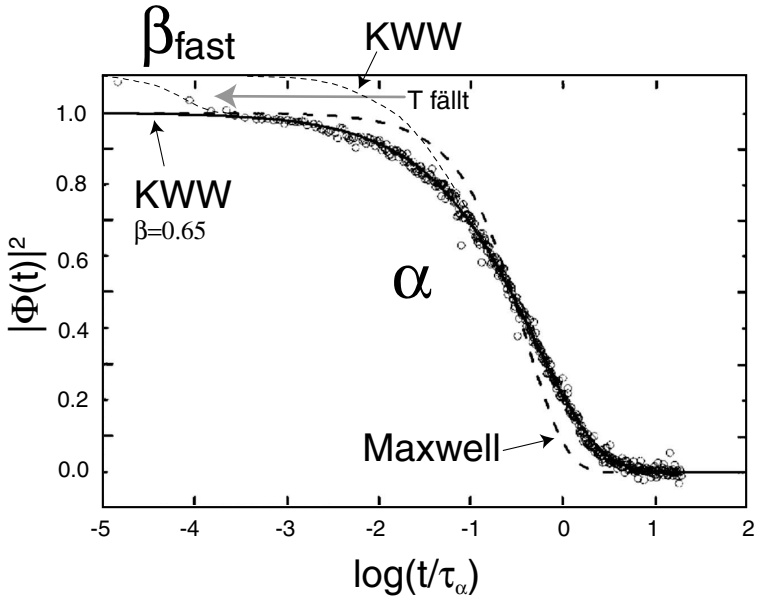


Abbildung 2.15: Longitudinale Verformungsrelaxationsfunktion $|\Phi(t)|^2$ aus Photonenkorrelations-Spektroskopie Untersuchungen an einer Jadeit-Schmelze in Abhängigkeit von der normierten α-Relaxationszeit. Eingezeichnet ist der viskoelastische α-Relaxationsprozess (mit einer KWW-Funktion angepasst) sowie ein schneller anelastischer β-Relaxationsprozess (eingezeichnete Linie schematisch in Analogie zur MCT) (umgezeichnet nach SIEWERT und ROSENHAUER (1997)).

(c) Experimentelles: Eine Zusammenstellung zur **Ionen-Diffusion** in synthetischen anorganischen Gläsern gibt FRISCHAT (1975). ZHABREV und SVIRIDOV (2003) fassen bibliographisch Diffusionsdaten in anorganischen Gläsern und Schmelzen zusammen. Zu Diffusion in synthetischen und natürlichen Gläsern gibt CHAKRABORTY (1995) eine Übersicht und Diffusionsprozesse von Volatilen in magmatischen Systemen beschreibt WATSON (1994) zusammenfassend. In einer Monographie behandelt DOREMUS (2002) ausführlich Diffusions- und Reaktionsmechanismen von Wasser in oxidischen sowie silikatischen Gläsern und Schmelzen. BEHRENS (2001) beschreibt Transportprozesse von Wasser in silikatischen Gläsern und Schmelzen. MUNGALL (2002) vergleicht verschiedene empirische Modelle zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Tracer Diffusion in synthetischen und natürlichen Schmelzen oberhalb T_g auf der Basis der Theorie des Übergangszustandes. Mittels Tracer Diffusion untersucht ROSELIEB und JAMBON (2002) synthetisches Albit- und Jadeitglas. Allgemein sind alle Diffusionsprozesse in Gläsern bzw. Schmelzen, abhängig von der Art der Spezies, der chemischen Zusammensetzung, der Temperaturvorgeschichte sowie Druck und Temperatur.

In der vorgestellten Arbeit interessiert insbesondere die Kationendiffusion von Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si und Anionendiffusion von O sowie die Diffusion der Volatile H_2O und $Fluor$ in silikatischen Gläsern und Schmelzen. In Tabelle 11.4 sind die wesentlichen Daten zur Ionen-Diffusion und elektrischen Leitfähigkeit in Gläsern zusammengestellt.

Kapitel 3

Grundlagen der mechanischen Relaxation

Die Rheologie befasst sich mit den Erscheinungen, die bei der Verformung materieller Stoffe auftreten (Reiner (1969), Ranalli (1995)). Man unterscheidet verschiedene Teilbereiche: Makrorheologie (phänomenologische Rheologie), Mikrorheologie (Strukturrheologie), Rheometrie und angewandte Rheologie (Giesekus (1994)). Im weiteren wird sich im wesentlichen auf die Methoden der Makrorheologie beschränkt, also der Beschreibung der Phänomene in der unterkühlten Schmelze, im Glasübergangsbereich und im Glaszustand. Die makroskopischen Modellvorstellungen stehen hierbei nicht im Widerspruch zum mikroskopischem Bild (vgl. Abschnitt 7.1).

3.1 Lineare Elastizitätstheorie

Das mechanische Verhalten eines belasteten materiellen Körpers ist elastisch, wenn die im Körper hervorgerufenen Deformationen mit der Entlastung sofort verschwinden.

Die ideale Elastizität ist also als vollkommene Reversibilität der strukturellen Anordnung der atomaren Bausteine des Materials ohne Zeitverzögerung ein idealisierter Grenzfall. Diese Definition trifft jedoch selbst für kristalline Festkörper nicht zu, da deren periodisch geordneter Aufbau durch Gitterfehler gestört ist. Jeder reale Stoff ist deshalb mehr oder weniger inelastisch bzw. anelastisch (Landau und Lifschitz (1965)).

Unter Anelastizität versteht man nach Zener die zeitlich verzögerte Einstellung der Deformation bei Be- und Entlastung. Diese Eigenschaft beruht auf der inneren Reibung und wird unter dem Begriff elastische Nachwirkung geführt. Die Elastizitätsgrenze ist definiert durch das Auftreten irreversibler Verformungen. Bleibende Deformationen über die Elastizitätsgrenze hinaus heißen plastisch und werden - zumindest im Mikrobereich - auch für Glas beobachtet.

Im Glasübergangsbereich geht der elastische (anelastische) Festkörper in die viskose Schmelze über, was auch als viskoelastischer oder mechanischer Glasübergang bezeichnet wird. Es soll also im folgenden nicht auf anelastisches und viskoelastisches Verhalten sowie auf Beanspruchungen über die Elastizitätsgrenze hinaus eingegangen werden.

(i) Spannungs-Dehnungs-Beziehung: In einem ideal elastischen Körper sind die Spannungen, die als Folge von Deformationen auftreten, nur Funktionen der momentanen

Deformation, hängen also nicht noch von weiteren Parametern (z.B. Temperatur, Vorgeschichte) ab. Für infinitesimale Deformationen ist der Zusammenhang dann ein linearer (generalisiertes Hookesches Gesetz):

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \tag{3.1}$$

mit der Elastizitätskonstante c_{ijkl}. c_{ijkl} ist ein Tensor 4.Stufe mit $3^4 = 81$ Komponenten im $\mathbb{R}^3$. Wegen der Symmetrie von Spannungs- und Deformationstensor gilt aber $c_{ijkl} = c_{jikl}$ und $c_{ijkl} = c_{ijlk}$. Die Zahl der unabhängigen Komponenten reduziert sich so auf 36. Da ferner die elastische Deformationsenergie eine Erhaltungsgröße ist, gilt weiter $c_{ijkl} = c_{klij}$. Damit reduziert sich die Zahl nochmals auf 21. Der allgemeinste elastische Körper wird also durch 21 verschiedene Elastizitätskonstanten beschrieben.

Beim isotropen Körper, in dem es keine Vorzugsrichtungen gibt, reichen 2 Elastizitätskonstanten aus. Die Spannungs-Dehnungs-Beziehungen lauten damit:

$$\sigma_{ij} = \lambda\Theta\delta_{ij} + 2\mu\varepsilon_{ij} \tag{3.2}$$

mit den Lamé-Parametern λ und μ, der kubischen Dilatation $\Theta = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ und dem Kronneckersymbol

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & für \quad i = j \\ 0 & für \quad i \neq j \end{cases} . \tag{3.3}$$

(ii) Einaxiale Druck- oder Zugbeansruchung: An einem zylindrischen Stab mit der Länge l und einem Querschnitt F greife in Längsrichtung eine Kraft P an. Auf den Querschnitt wirkt damit die Normalspannung $\sigma = \frac{P}{F}$, die eine Hauptspannung darstellt, weil Seitenkräfte fehlen. Sie bewirkt für Zugbeanspruchung eine Verlängerung um $\pm\Delta l$, der die Hauptdehnung $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ entspricht. Das Verhältnis von Spannung zu Dehnung ist die Definition für die Materialkonstante E, dem Elastizitätsmodul (Young's-Modulus)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \tag{3.4}$$

Die Dimension von E ist die einer Spannung und wird in $1\frac{N}{mm^2} = 1MPa = 0.102\frac{kp}{mm^2}$ angegeben. Der Elastizitätsmodul ist unabhängig von der Probengeometrie (l und F) und der Belastung P, wenn die für das allgemeine Hookesche Gesetz eingeführten Voraussetzungen infinitesimaler Dehnungen beachtet werden. Gleichung (3.4) stellt damit das Hookesche Gesetz für einaxiale Zug- und Druckbeanspruchung dar. Neben der Verkürzung bzw. Verlängerung durch die Last P erfährt der Stab auch eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung seines Querschnittes, die durch das dimensionslose Poissonsche Verhältnis ν der Querkontraktion $\pm\varepsilon_q$ zur Längsdehnung ε ausgedrückt wird:

$$\nu = \frac{|\varepsilon_q|}{\varepsilon}. \tag{3.5}$$

Wird die Längsrichtung des Stabes mit der Hauptspannungsrichtung $ii = x, y, z$ im kartesischen Koordinatensystem identifiziert, kann die Querkontraktion durch das Wirken der Spannungen σ_y und σ_z dargestellt werden und man erhält schließlich:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \qquad \lambda = \frac{\nu E}{(1-\nu)(1-2\nu)}, \qquad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}. \tag{3.6}$$

(iii) Scherbeanspruchung: Ein reiner Scherspannungszustand verformt den rechteckigen Querschnitt eines Quaders in einen Rhombus, in dem gleichgroße Tangentialspannungspaare τ an den Mantelflächen des Quaders angreifen. Die sich in der Diagonalen gegenüberliegenden rechten Winkel werden um den Betrag γ vermehrt bzw. vermindert. Die Steifigkeit eines Körpers gegen diese Gestaltsänderung ist dann durch die Definition des Schermodules G (shear modulus) gegeben:

$$G = \frac{\tau}{\gamma}. \tag{3.7}$$

Für kleine Drehungen γ ist dies das Hookesche Gesetz für reine Scherbeanspruchung. Setzt man den für reine Scherung gültigen Spannungszustand in die Spannungs-Dehnungs-Beziehung (3.1) ein und beachtet die bereits eingeführte Schreibweise

$$\tau = \sigma_{ij} \quad \text{für} \quad i \neq j, \tag{3.8}$$

$$\gamma = 2\varepsilon_{ij} \quad \text{für} \quad i \neq j, \tag{3.9}$$

so erhält man

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma}. \tag{3.10}$$

Aus dem Vergleich mit der Definitionsgleichung des Scherelastizitätsmodules (3.7) folgt die Identität von G mit dem Laméschen Elastizitätsmodul μ und Gleichung (3.6) wird zu

$$G = \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}. \tag{3.11}$$

Wie der Kompressionsmodul ist also auch der Schermodul aus dem Elastizitätsmodul E und der Poissonschen Querkontraktionszahl ν ableitbar. Wegen $0 \leq \nu \leq \frac{1}{2}$ erhält man aus Gleichung (3.11)

$$\frac{E}{3} \leq G \leq \frac{E}{2}. \tag{3.12}$$

(iv) Hydrostatischer Druck: Wird ein Körper einem hydrostatischen Druck $\sigma = -p$ unterworfen, so reduziert sich sein Volumen V bzw. steigt seine Dichte $D = m/V$. Ist V das Volumen bei isotropem Ausgangsdruck p_0 und ΔV die Volumenänderung mit dem Druckanstieg Δp, so wird der elastische Kompressionsmodul definiert (Reiner (1969), Scherer (1986)):

$$-p = K\frac{\Delta V}{V_0} \tag{3.13}$$

als Spezialfall des Hookeschen Gesetzes (3.1) für hydrostatischen Druck mit der Kompressibilität κ

$$\sigma = K\Theta = \frac{1}{\kappa}\Theta. \tag{3.14}$$

Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen E, G und K:

$$E = \frac{9KG}{3K+G}. \tag{3.15}$$

(v) Biegung: Die nachfolgenden Betrachtungen stützen sich im wesentlichen auf BUDO (1969). Ein homogener prismatischer Stab der Länge l von beliebigem aber überall gleichem Querschnitt sei an einem Ende fest eingespannt und am anderen Ende wirkt eine Kraft F. Durch die Biegung werden die oberen Schichten des Balkens gedehnt und die unteren zusammengedrückt. Damit treten im oberen Balkenteil Zugspannungen und im unteren Druckspannungen auf (vgl. Abb. 3.1). Dazwischen liegt die neutrale Schicht (NN') in undeformiertem Zustand. Ausgangspunkt ist nach Bernoulli, dass jeder ebene, zur Balkenachse senkrechte Querschnitt auch nach der Biegung zur neutralen Schicht senkrecht bleibt. Unter dieser Annahme können die Spannungen und Deformationen berechnet werden.

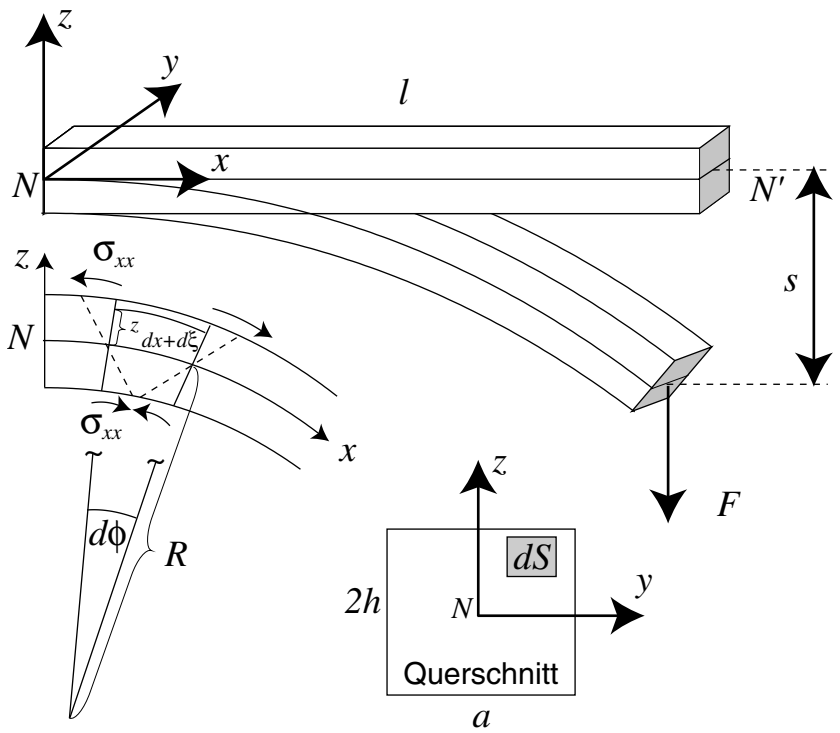


Abbildung 3.1: Biegung eines einseitig eingespannten Balkens.

Betrachtet man zwei Querschnitte in der Entfernung x bzw. $x + dx$ vom festen Anfangsquerschnitt, so bilden diese nach der Biegung des Balkens einen Winkel $d\phi = dx/R$, mit dem Krümmungsradius R der Schnittkurve NN' der neutralen Schicht mit der x-z-Ebene. Die relative Dehnung ε_{xx} einer im Abstand z von NN' befindlichen Schicht ist dann

$$\frac{d\xi}{dx} = \varepsilon_{xx} = \frac{z}{R} \tag{3.16}$$

und für die Normalspannungen nach dem Hookeschen Gesetz (3.1)

$$\sigma_{xx} = E\varepsilon_{xx} = \frac{Ez}{R} \tag{3.17}$$

mit dem Elastizitätsmodul E. Bei Kenntnis der Spannungen lassen sich die Gleichgewichtsbedingungen aufstellen. Hierbei wirkt an einem Flächenelement $dS = dydz$ des am

Ort x befindlichen Querschnittes die Kraft $\sigma_{xx}dS$ und damit am gesamten Querschnitt $\int_S \sigma_{xx}dS$, die für jeden Querschnitt bei reiner Biegung verschwinden muss, da die Querschnitte nicht verschoben werden. Man erhält als erste Gleichgewichtsbedingung:

$$\int_S \sigma_{xx}dS = \frac{E}{R}\int_S zdS = 0. \tag{3.18}$$

Das Moment erster Ordnung des Querschnittes bezüglich der y-Achse $\int_S zdS$ verschwindet, wenn die z-Koordinate vom Schwerpunkt des Querschnittes aus gerechnet wird. Die Schwerpunkte verbindende Linie bezeichnet man meist als neutrale Faser. Die auf den Querschnitt wirkenden Zugkräfte $\sigma_{xx}dS$ üben ein Drehmoment auf den Querschnitt um die y-Achse aus. Damit hat das Biegemoment den Betrag

$$M_B = \int_S z\sigma_{xx}dS = \frac{EI}{R} \tag{3.19}$$

mit dem Flächenträgheitsmoment (oder Trägheitsmoment des Querschnittes bzw. Moment zweiter Ordnung) $I = \int_S z^2 dS$. Für einen rechteckigen Querschnit der Breite b und Höhe $2h$ gilt:

$$I = \int\int z^2 dydx = b\int_{-h}^{h} z^2 dz = \frac{2}{3}bh^3. \tag{3.20}$$

Das Biegemoment M_B aus Gleichung (3.19) steht im Gleichgewicht zum Moment der äußeren Kräfte $M = M(x)$. Damit ergibt sich im „Bernoulli-Euler-Biegungstheorem“ die zweite Gleichgewichtsbedingung $M_B = M$:

$$\frac{1}{R} = \frac{M}{EI} = \frac{F}{EI}(l - x). \tag{3.21}$$

Für kleine Verbiegung folgt die Gleichung für die neutrale Faser:

$$z = -\frac{F}{EI}\left(\frac{lx^2}{2} - \frac{x^3}{6}\right). \tag{3.22}$$

Mit $x = l$ ergibt sich der „Biegungspfeil“ für den Quader als die Durchbiegung des freien Endes:

$$s = \frac{1}{2E}\frac{l^3}{bh^3}F. \tag{3.23}$$

Im Fall der Biegependelexperimente ist $s \approx (0,1...1)\mu m$. Die größten im Balken auftretenden Spannungen sind $\sigma_{xx,max} = \frac{h}{I}F(l - x)$. Als Funktion von x ergibt sich der höchste Wert am eingespannten Querschnitt $x = 0$, nämlich hFl/I. Dieser Punkt stellt eine potentielle Bruchstelle dar mit $\sigma_{max} \approx (25...250)MPa$ und einer maximalen relativen Dehnung $\varepsilon_{max} \approx 10^{-4}...10^{-3}$.

3.2 Lineare Rheologische Stoffgesetze

Die Stoffgleichungen für ein anelastisches und viskoelastisches Material unter einaxialer Beanspruchung oder reiner Scherung[1] kann als lineare Beziehung zwischen Spannung σ und Dehnung ε sowie deren Zeitabhängigkeiten betrachtet werden:

$$f(\sigma, \frac{d\sigma}{dt}, \frac{d^2\sigma}{dt^2}, ...; \varepsilon, \frac{d\varepsilon}{dt}, \frac{d^2\varepsilon}{dt^2}, ...) = 0, \tag{3.24}$$

mit $\sigma = \sigma(t)$ und $\varepsilon = \varepsilon(t)$ als zeitlicher Verlauf von Spannung und Dehnung. Man kann nun Gleichung (3.24) umschreiben in:

$$A\sigma = B\varepsilon \tag{3.25}$$

mit den Differentialoperatoren A und B:

$$A = \sum_{j=0}^{n} a_j \frac{d^j}{dt^j}, \qquad B = \sum_{j=0}^{m} b_j \frac{d^j}{dt^j} \tag{3.26}$$

sowie den Materialparametern a_j und b_j, wobei $a_0 = 1$ o.B.d.A und mit $n = m$ bzw. $n = m - 1$ (BAGDASSAROV und DINGWELL (1993)).

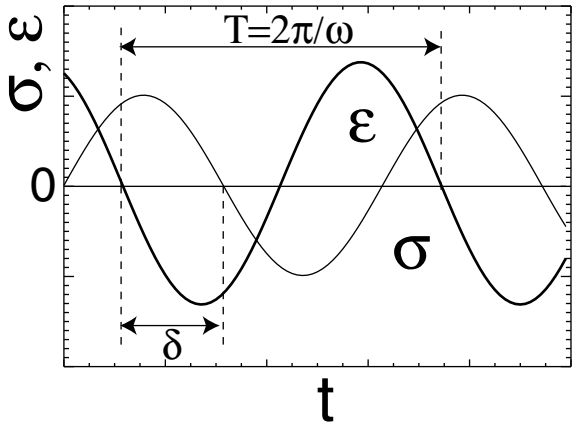


Abbildung 3.2: Phasenverschiebung δ und Periodendauer $T = 2\pi/\omega$ zwischen Spannung σ und Dehnung ε für anelastische und viskoelastische Materialien.

Wird ein Material einer kleinen Dehnung ε ausgesetzt, die sich periodisch mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ (f als Frequenz) ändert

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp\{i\omega t\}. \tag{3.27}$$

dann läuft die Dehnung ε der Spannung σ mit einer Phasenverschiebung δ hinterher:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\{i(\omega t + \delta)\}, \tag{3.28}$$

[1] Da es sich hierbei um definierte Spannungszustände handelt, können die Indizes weggelassen werden und die Beschreibung des rheologischen Verhaltens wird wesentlich übersichtlicher.

Setzt man nun (3.28) und (3.27) in die allgemeine Differentialgleichung (3.25) ein, erhält man:

$$\sum_{j=0}^{n} a_j (i\omega)^j \sigma = \sum_{j=0}^{m} b_j (i\omega)^j \varepsilon. \tag{3.29}$$

Nun kann ein verallgemeinerter komplexer Modul $A^\star = A' + iA''$ bzw. verallgemeinerte komplexe Nachgiebigkeit $C^\star A^\star = 1$ (je nach Beanspruchung komplexer E-Modul $M^\star$ und Dehnungsnachgiebigkeit $D^\star$, Schermodul $G^\star$ und Schernachgiebigkeit $J^\star$, Kompressionsmodul $K^\star$ und Volumennachgiebigkeit $B^\star$ (Donth (1992))) folgendermaßen definiert werden:

$$\sigma(t) = A^\star \varepsilon(t), \qquad \varepsilon(t) = C^\star \sigma(t) \tag{3.30}$$

sowie eine verallgemeinerte komplexe Viskosität $\eta^\star = \eta' + i\eta''$ (je nach Beanspruchung komplexe Volumenviskosität $\xi^\star$, Scherviskosität $\eta_S^\star$, longitudinale Viskosität $\eta_l^\star = \xi^\star + \frac{4}{3}\eta_S^\star$ (Reiner (1969), Scherer (1986), Webb (1997))) mit

$$\sigma(t) = \eta^\star \dot{\varepsilon}(t). \tag{3.31}$$

Im weiteren wird der komplexe E-Modul $M^\star$ zur Beschreibung der charakteristischen Eigenschaften benutzt, bei dem Real- und Imaginärteil über die Dispersions-Relation bzw. Kramers-Kroning-Relation verknüpft sind als Konsequenz der Kausalität (Donth (1992)):

$$M'(\omega) = -H[M''(\xi)], \qquad M''(\omega) = H[M'(\xi)] \tag{3.32}$$

mit der Hilbert-Transformation (Pfadintegral $\oint$)

$$H[f(\xi)](\omega) = \frac{1}{\pi} \oint \frac{f(\xi) d\xi}{\xi - \omega}, \qquad H^{-1} = -H. \tag{3.33}$$

Der Realteil M' von $M^\star$ ist in Phase mit der Spannung σ und stellt die pro Periode gespeicherte Energie dar, während der Imaginärteil M'' die dissipierte (viskose) Energie beschreibt. Der Tangens des Verlustwinkels δ wird als Verlustfaktor $\tan\delta$ bzw. innere Reibung Q^{-1} bezeichnet und es gilt:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E}{E_{max}} = \tan\delta = \frac{M''}{M'}, \tag{3.34}$$

wobei ΔE die je Periode dissipierte und E_{max} die maximale Energie ist (Militzer und Weber (1987), Mitchell und Romanowicz (1999)).

Die Response des Systems wird als viskoelastisch bezeichnet, wenn Verlust- und Speicheranteil eine vergleichbare Größenordnung aufweisen, d.h. $\tan\delta$ sollte nicht zu klein werden und nicht zu groß sein (Feltz (1983)). Zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens existieren verschiedene Modelle, die sich aus zwei grundlegenden Modellen zusammensetzen lassen:

1. Eine Feder wird als rein elastischer Körper betrachtet. Den Zusammenhang zwischen Spannung σ und Dehnung ε beschreibt das Hookesche Gesetz (3.1) mit $n = m = 0$ in Gleichung (3.26). Ein solcher Körper wird auch als Hookescher Körper bezeichnet. Das elastische Modul $E = M_\infty$ ist rein real ($\tan\delta = 0$) und es gilt:

$$\sigma(t) = M_\infty \varepsilon(t) \tag{3.35}$$

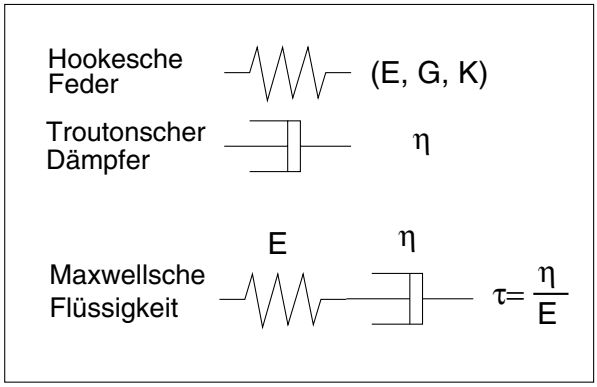


Abbildung 3.3: Rheologische Basismodelle: Hookesche Feder und Troutonscher Dämpfer (Newtonsche Flüssigkeit), durch die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer erhält man ein viskoelastisches Maxwell-Element.

$$M(t) = M^\star(\omega) = M_\infty = \frac{b_0}{a_0}. \tag{3.36}$$

2. Ein Dämpfungselement wird als rein viskos betrachtet. Die Spannungs- Dehnungs-Beziehung wird durch das Newtonsche Gesetz beschrieben mit $n = 0$, $m = 1$ und $b_0 = 0$ in Gleichung (3.26), welches die rein imaginäre Response des Systems wiedergibt ($\tan\delta = \infty$):

$$\sigma(t) = \eta_0 \dot{\varepsilon}(t), \tag{3.37}$$

$$M^\star(\omega) = i\omega\eta_0, \tag{3.38}$$

Ein Vergleich dieser Körper zeigt, dass mit $\tan\delta > 1$ ein flüssigkeitsähnlicher Zustand und mit $\tan\delta < 1$ ein festkörperähnlicher Zustand vorliegt. Durch einfache Verknüpfungen dieser beiden Körper lassen sich verschiedene viskoelastische Eigenschaften modellieren. Als erstes sei als einfachstes viskoelastisches Modell der Maxwell-Körper (auch als Maxwellsche-Flüssigkeit bezeichnet) vorgestellt. Hierbei handelt es sich um eine Serienschaltung aus Hooke-Körper (Feder) und Newtonschen-Körper (Dämpfer), somit ist $n = m = 1$, $b_0 = 0$ in Gleichung (3.26) mit folgenden Eigenschaften:

$$\frac{\sigma(t)}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}(t)}{M_\infty} = \dot{\varepsilon}(t), \tag{3.39}$$

$$M^\star(\omega\tau) = \frac{M_\infty i\omega\tau}{1 + i\omega\tau}. \tag{3.40}$$

Mit der Maxwell-Relation

$$\tau = \frac{\eta}{M_\infty} \tag{3.41}$$

sowie dem unrelaxierten Modul (Kompressions-, Scher-, Elastizitätsmodul) $M_\infty = \lim_{\omega\tau\to\infty} M^\star$ ergibt sich die charakteristische Zeitskale bzw. Relaxationszeit τ und damit ein Maß zur Unterscheidung zwischen festkörper- und flüssigkeitsähnlichem Verhalten über die Deborah-Zahl (REINER (1964), GUTZOW und SCHMELZER (1995)):

$$D_h = \tau\omega = \frac{\tau}{\Delta t} \tag{3.42}$$

Wenn die Beobachtungszeit lang ist im Vergleich zur Relaxationszeit τ, dann ist D_h klein

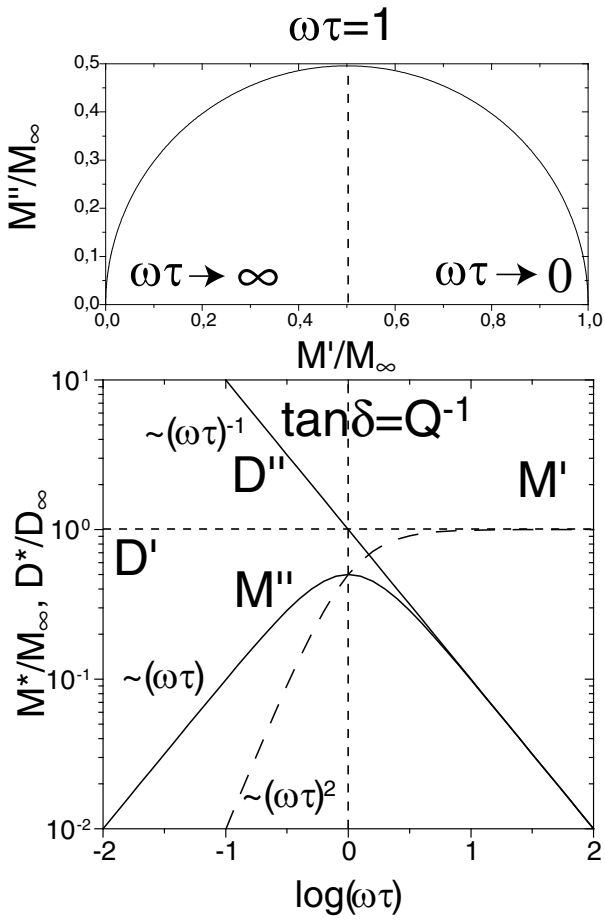


Abbildung 3.4: Charakteristische Signatur des dynamischen Maxwell Modellanalogon: komplexer E-Modul $M^\star(\omega,\tau) = M'(\omega,\tau) + iM''(\omega,\tau)$, komplexe Dehnungsnachgiebigkeit $D^\star(\omega,\tau) = D'(\omega,\tau) + iD''(\omega,\tau)$ und innere Reibung $\log(Q^{-1}) = -\log(\omega\tau)$.

und der Relaxationsprozess kann beobachtet werden. Ist die Beobachtungszeit gegenüber der charakteristischen Relaxationszeit klein, also D_h groß verhält sich das Material wie ein Festkörper. In einer Flüssigkeit ist die Relaxationszeit $\tau \approx 10^{-10}s$ und damit $D_h \ll 1$ unter Laborbedingungen. Wird die Temperatur auf T_g verringert, dann beträgt die Relaxationszeit einige Minuten. Die Glasübergangstemperatur T_g oder die fiktive Temperatur T_f' ist hierbei gerade die Temperatur bei der $D_h \approx 1$ ist. In den meisten Experimenten wird nun bei konstanter Beobachtungszeit gemessen und die Deborah-Zahl D_h durch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit variiert. In Analogie kann bei konstanter Temperatur D_h durch die Variation der Beobachtungszeit verändert werden.

Der Verlustfaktor des Maxwell-Elementes ist damit bestimmt durch:

$$\tan\delta = Q^{-1} = D_h^{-1} = \frac{1}{\omega\tau}. \tag{3.43}$$

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von τ wird meist ein Arrheniusverhalten angenommen (Webb (1992),Bagdassarov und Dingwell

(1993), BAGDASSAROV ET AL. (1993), BÖHM (1999), BARK-ZOLLMANN (1994), BARK-ZOLLMANN ET AL. (1998b)):

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left\{\frac{E_a}{RT}\right\} = \frac{\eta(T)}{M_\infty}, \tag{3.44}$$

alternativ dazu kann man nicht-Arrheniusverhalten[2] annehmen (BAGDASSAROV und DORFMAN (1998), FELTZ (1983)):

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{\frac{E_a}{RT}\right\}^n. \tag{3.45}$$

worin $R = k_B N_A = 8.31451 \frac{J}{K \cdot mol}$ die Gaskonstante mit der Boltzmann-Konstante $k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ und der Avogadroschen Konstante $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$, E_a die Aktivierungsenergie, τ_0 der Präexponentialfaktor und T die absolute Temperatur ist (ATKINS (1999)). Nach der Maxwell-Relation (3.41) besteht ein Zusammenhang zwischen Relaxationszeit τ und Viskosität η. Wie im weiteren gezeigt wird, kann jedoch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität $\eta(T)$ silikatischer Schmelzen über einen weiten Temperaturbereich meist nicht mit einer Arrheniusbeziehung beschrieben werden. Jedoch ist der mechanische (viskoelastische) Glasübergang auf einen relativ geringen Temperaturbereich beschränkt, so dass die nicht-Arrhenius Temperaturabhängigkeit (NAT) einen sehr geringen Einfluss auf das Viskositätsverhalten und damit die Relaxationszeit hat. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die sich ergebende Aktivierungsenergie sowie der Vorfaktor scheinbare Größen sind (siehe hierzu Abschnitt 3.4). Zusätzlich ist der Glasübergang fragiler (NA) Gläser (Schmelzen) innerhalb eines wesentlich schmaleren Temperaturfensters als der starker (A) Gläser (Schmelzen).

Der Vorfaktor $\tau_0 = f_0^{-1}$ kann unter Umständen berechnet werden aus der „Anklopffrequenz“ f_0 für thermisch aktivierte Prozesse (BÖHM (1999)) mit der Planckschen Konstante $h = 6.62608 \cdot 10^{-34} J \cdot s$:

$$\tau_0 = \frac{h}{k_B T}. \tag{3.46}$$

Das Materialverhalten kann nun in Abhängigkeit von Frequenz $f = \omega/2\pi$ und Temperatur T untersucht werden (vgl. Abb. 3.5).

Da es sich meist um komplexe Materialien handelt, reicht ein einzelnes Maxwell-Element nicht mehr zur Beschreibung des Materialverhaltens im $\omega - T$-Bereich aus (NGAI (2000)). Das tiefere physikalische Verständnis solcher nicht-exponentieller Relaxationsprozesse gehört zu den vielen ungelösten Problemen innerhalb der Physik, genauso wie die Phänomene Glasübergang, Vogel-Fulchner-Tammann- bzw. Williams-Landel-Ferry Verhalten (METZLER (1996), vgl. Kapitel 3.3 und 3.4). Man führt deshalb eine Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Elemente (Generalisiertes Maxwell Model (GMM)) ein:

$$M^\star(\omega, T) = \sum_{j=0}^{n} \frac{M_j i\omega\tau_j(T)}{1 + i\omega\tau_j(T)}, \quad \text{mit} \qquad M_\infty = \sum_{j=0}^{n} M_j, \tag{3.47}$$

Jedes j-te Element dieser n Elemente ist durch eine bestimmte Relaxationszeit $\tau_j(T) = \eta_j(T)/M_j$ bestimmt, also das Modellverhalten durch eine diskrete Verteilung $M_j(\tau_j)$ von

[2] Da eine direkte Proportionalität zwischen Relaxationszeit und Viskosität besteht, können die verschiedenen Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ebenso auf die Relaxationszeit angewandt werden. Hierzu sei auf Abschnitt 3.4 verwiesen.

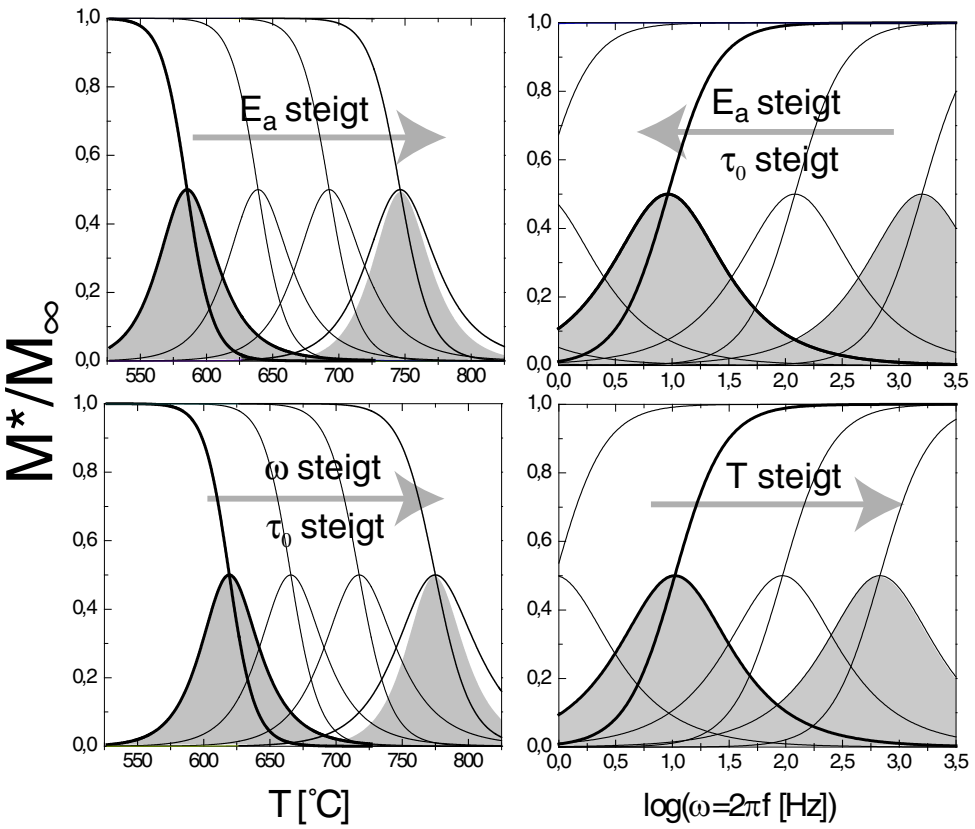


Abbildung 3.5: Variation der verschiedenen Parameter im Maxwell Modellanalogon unter Annahme einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit: $E_a = (300...400)kJ/mol$ und $\log(\tau_0[s]) = (18...22)$. Bei der Temperatur-Darstellung ändert sich die Halbwertsbreite des Verlustmodules mit der Verschiebung zu höheren Temperaturen.

Relaxationszeiten τ_j. Für $n \to \infty$ geht die diskrete Verteilung von Relaxationszeiten $M_j(\tau_j)$ in eine kontinuierliche Verteilung $M(\tau)$ über. $M(\tau)d\tau$ gibt den Beitrag zum Modul für Relaxationszeiten zwischen τ und $\tau + d\tau$ an. Die Gleichung (3.47) wird dann zu (Zarzycki (1991)):

$$M^\star(\omega, T) = \int_0^\infty \frac{M(\tau) i\omega\tau(T)}{1 + i\omega\tau(T)} d\tau, \quad \text{mit} \qquad M_\infty = \int_0^\infty M(\tau) d\tau. \tag{3.48}$$

Führt man weiterhin eine logarithmische Zeitskale ein, ist die Verteilung folgendermaßen definiert (Zarzycki (1991))

$$H(\tau) d\ln\tau \quad \text{mit} \qquad H(\tau) = \tau M(\tau) \tag{3.49}$$

und Gleichung (3.48) wird zu

$$M^\star(\omega, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\tau) i\omega\tau(T)}{1 + i\omega\tau(T)} d\ln\tau. \tag{3.50}$$

Nun kann ein normalisiertes Spektrum von Relaxationszeiten $\Psi(\tau)$ eingeführt werden, mit:

$$\Psi(\tau) = \frac{H(\tau)}{M_\infty} \quad \text{und} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\tau) d\ln\tau = 1 \tag{3.51}$$

also erhält man für Gleichung (3.50)

$$M^{\star}(\omega, T) = M_{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Psi(\tau) i\omega\tau(T)}{1 + i\omega\tau(T)} d\ln\tau. \tag{3.52}$$

Hierbei muss man beachten, dass zu jeder Relaxationszeit $\tau(T)$ die entsprechenden Pa-

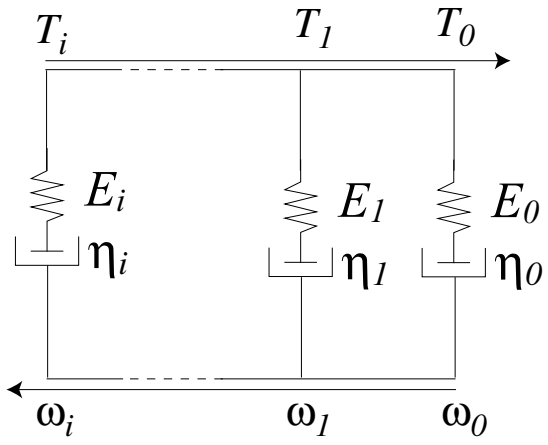


Abbildung 3.6: Äquivalenzschaltbild eines generalisierten Maxwell-Modells aus der Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Körper. Jeder Körper hat eine charakteristische Relaxationszeit τ_i und erscheint daher bei einer entsprechenden Temperatur T_i bzw. Frequenz ω_i. Aus der Überlagerung der Einzelelemente ergibt sich das mechanische Spektrum.

rameter Aktivierungsenergie E_a und Präexponentialfaktor τ_0 bei der Annahme einer Arrheniusabhängigkeit (vgl. (3.44)) gehören und damit einer Verteilung unterliegen können. Da Relaxationsprozesse unterschiedlicher Natur existieren, müssen jeweils generalisierte rheologische Körper für die jeweiligen Prozesse benutzt werden. Die Kombination bzw. Verschaltung der einzelnen GMM ergibt dann die Response des Materials in verschiedenen T-ω Bereichen. Für ein Medium in dem drei unterschiedliche Maxwell-Relaxationsprozesse ablaufen, ergibt sich aus der Parallelschaltung von drei Maxwellkörpern die thermomechanische Antwort (Abb. 3.7).

Zu jedem Relaxationsprozess gehört eine charakteristische Zeitskale, die durch die Relaxationszeit $\tau(T)$ festgelegt ist und die Lage im T-ω Raum bestimmt. Bei den meisten Gläsern (komplexen Materialien) kann, wie oben erwähnt, das Relaxationsverhalten jedoch nicht mit einem einfachen Maxwellkörper bzw. Debyeverhalten beschrieben werden. Es muss eine Verteilung von Relaxationszeiten berücksichtigt werden. Das bedeutet, dass die einzelnen Relaxationsprozesse mit einem GMM beschrieben werden müssen. Jedem Prozess wird nun eine mittlere Relaxationszeit $\langle\tau(T)\rangle$ bei symmetrischen bzw. eine maximale Relaxationszeit $\tau_{Max}(T)$ bei asymmetrischen Relaxationszeitverteilungen $H(\tau)$ zugeordnet. Im ersten Teil des nächsten Abschnitt werden Relaxationszeitspektren für einzelne „isolierte“ Prozesse diskutiert. Im zweiten Teil wird das Problem von parallel ablaufenden GMM-Prozessen mit Relaxationszeitverteilungen betrachtet.

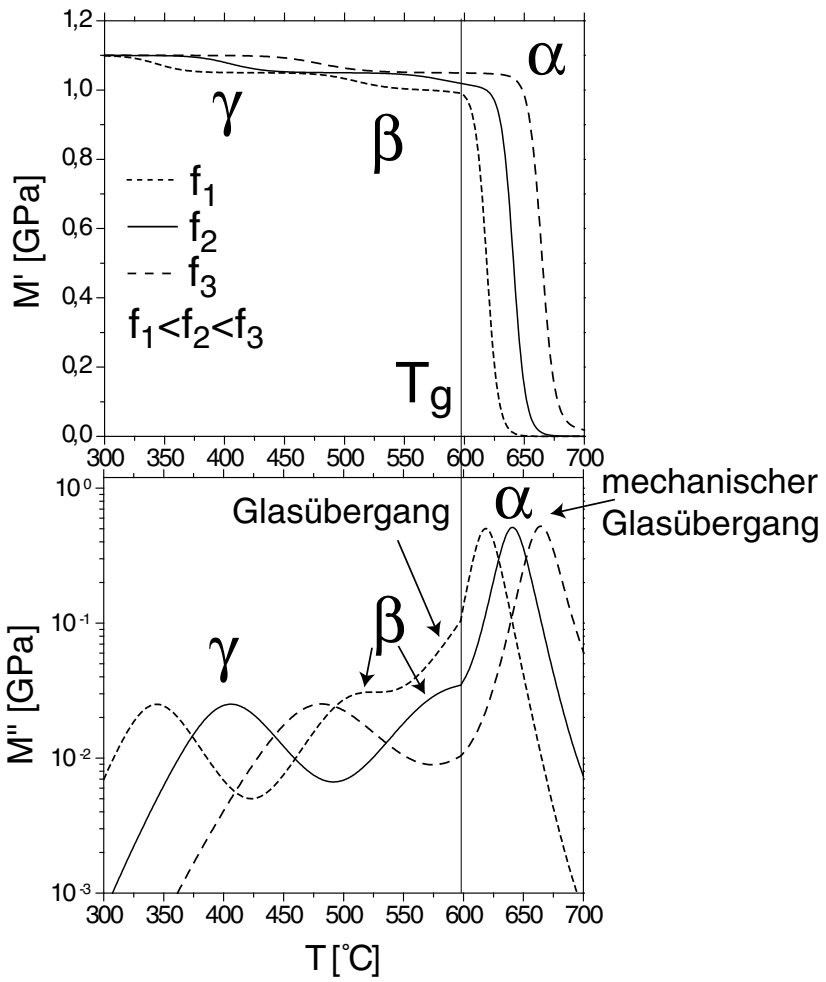


Abbildung 3.7: Speicher- M' und Verlustmodul M'' in Abhängigkeit von Temperatur T für drei Frequenzen $f = \frac{\omega}{2\pi}$ entsprechend einer Parallelschaltung von drei Maxwellprozessen. Jeder Prozess hat eine charakteristische Relaxationszeit und kann damit in einem bestimmten T-ω Fenster beobachtet werden.

3.3 Relaxationszeitverteilung

3.3.1 Einzelner Relaxationsprozess

Es existieren nun verschiedene Ansätze zur Bestimmung des Relaxationszeitspektrums $H(\tau)$ aus den Messwerten des komplexen Modules.

3.3.1.1 Näherungslösungen

Über eine numerische Entfaltung von Gleichung (3.50) kann die Verteilung von Relaxationszeiten in erster Näherung aus den Messwerten des Speicher- oder Verlustmodules

berechnet werden (PHILOPPOFF (1965)):

$$H(\tau) = \frac{dM'}{d\ln\omega} = M'\frac{d\ln M'}{d\ln\omega} = \frac{e^2}{2\pi}M'\left\{\frac{d\log M'}{d\log\omega} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\log M'}{d\log\omega}\right)^2 - \frac{1}{4606}\frac{d^2\log M'}{d(\log\omega)^2}\right\} \tag{3.53}$$

$$H(\tau) = \frac{e^2}{4\pi}M''\left\{1 - \left(\frac{d\log M''}{d\log\omega}\right)^2 - \frac{d^2\log M''}{d(\log\omega)^2}\right\} \tag{3.54}$$

Hierbei wird die Temperatur-Frequenz-Äquivalenz benutzt also die Voraussetzung, dass alle Relaxationsprozesse in dem untersuchten Temperaturbereich die gleiche Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur aufweisen.

3.3.1.2 Das generalisiertes Maxwell-Modell

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung von $H(\tau)$ ist die Anpassung eines generalisierten Maxwell-Modells, wobei man hier eine diskrete Verteilung von Relaxationszeiten $H_i(\tau_i)$ erhält. Betrachtet man sich dazu Gleichung (3.47), dann ist:

$$\frac{M^\star}{M_\infty} = \sum_{j=0}^{n}\frac{h_j i\omega\tau_j}{1+i\omega\tau_j}, \qquad \text{mit} \qquad \sum_{j=0}^{n} h_j = 1. \tag{3.55}$$

Hierbei wird eine Verteilung der Präexponentialfaktoren $h_j(\tau_{0,j})$ angenommen, wenn es sich um ein thermorheologisch einfaches Material handelt.

3.3.1.3 Fraktionale viskoelastische Modelle

Durch Benutzung fraktionaler rheologischer Modellgleichungen bei der Beschreibung des komplexem Moduls $M^\star$ ist es möglich, explizit Relaxationszeitspektren $H(\tau)$ anzugeben. Die fraktale Verallgemeinerung vom Maxwell-Modell (3.39) besteht in der Ersetzung der Differentiation $\frac{d}{dt}$ durch einen linearen Operator $\frac{d^\alpha}{dt^\alpha}$. Man benutzt für die einzelnen Elemente der rheologischen Modelle die Substitution (GLÖCKLE (1993), METZLER (1996))

$$\tau\frac{d}{dt} \rightarrow \tau^\alpha\frac{d^\alpha}{dt^\alpha} \tag{3.56}$$

also

$$\sigma(t) = M_\infty\tau^\alpha\frac{d^\alpha\varepsilon(t)}{dt^\alpha}. \tag{3.57}$$

mit $0 < \alpha \leq 1$ und kann damit zwischen rein elastischem Verhalten nach Gleichung (3.35) für $\alpha = 0$ in (3.56) und rein viskosem Verhalten nach (3.37) für $\alpha = 1$ in (3.56) interpolieren. SCHIESSEL und BLUMEN (1993), SCHIESSEL ET AL. (1995b), SCHIESSEL und BLUMEN (1995),SCHIESSEL ET AL. (1995a), HEYMANS und BAUWENS (1994), HEYMANS (1996) und HEYMANS (1996) zeigen, dass die fraktionale Gleichung (3.56) physikalisch beschrieben werden kann durch hierarchische Anordnung von Federn und Dämpfer, wie Leitern, Bäume oder andere fraktale Strukturen. Das eingeführte Element wird als fraktales Element (FE) bezeichnet und dargestellt durch das Tripel

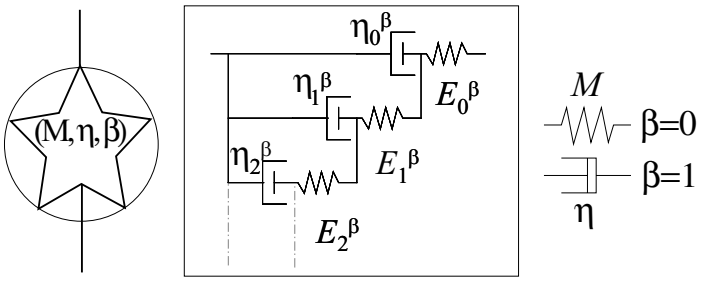


Abbildung 3.8: Die mögliche hierarchische Realisierung des Aufbaus eines fraktionalen Grundelementes: die Moduli E_i und Viskositäten η_i folgen für große i Potenzgesetzen $E_i = \frac{E_0}{2}\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(1-\beta)}i^{1-2\beta}$ und $\eta_i = \frac{2\eta_0\Gamma(\beta)}{\Gamma(1-\beta)}i^{1-2\beta}$ mit der Ordnung β der rheologischen Basisgleichung. Die gebrochene Ordnung der Gleichung wird durch eine fraktale Beziehung der Bausteine erreicht.

(α, M_∞, τ). Ersetzt man den Dämpfer im klassischen Maxwellmodell (3.39) durch ein FE, erhält man die dynamische Response:

$$M^\star(\omega,\tau) = M_\infty \frac{(i\omega\tau)^\gamma}{1+(i\omega\tau)^\gamma} \tag{3.58}$$

und damit das Caputo-Modell (Caputo-Differentialgleichung) bzw. das empirische Cole-Cole-Modell (Glöckle (1993), Metzler (1996), Cole und Cole (1941), Bagdassarov et al. (2001)), welches durch eine symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten charakterisiert ist. Für hohe Temperaturen bzw. geringe Frequenzen führt (3.58) auf konstantes Q^{-1}. (3.58) geht für $\alpha = 1$ in das klassische Maxwell-Model über. Ersetzt man beide Elemente im klassischen Maxwell-Model durch FE dann wird die dynamische Response:

$$M^*(\omega,\tau) = M_\infty \frac{(i\omega\tau)^\alpha}{1+(i\omega\tau)^{\alpha-\beta}} \tag{3.59}$$

mit $\beta < \alpha$ und die rheologische Materialgleichung ist:

$$\sigma(t) + \tau^{\alpha-\beta}\frac{d^{\alpha-\beta}\sigma(t)}{dt^{\alpha-\beta}} = M_\infty \tau^\alpha \frac{d^\alpha \varepsilon(t)}{dt^\alpha} \tag{3.60}$$

Mittels $0 \leq \beta < \alpha \leq 1$ erfüllt Gleichung (3.60) die Bedingungen für thermodynamische Stabilität (Heymans (1996), Metzler (1996)). Durch die zusätzliche Schaltung eines elastischen Elementes mit dem Modul M_1 in Reihe gelangt man zu einem Standardmodell (Heymans (1996)). Die dynamische Antwort $M^\star(\omega,\tau)$ und die innere Reibung Q^{-1} sind damit gegeben durch

$$M^*(\omega,\tau) = \frac{M_\infty}{\frac{M_\infty}{M_1} + (i\omega\tau)^{-\alpha} + (i\omega\tau)^{-\beta}} \tag{3.61}$$

$$Q^{-1}(\omega,\tau) = \frac{(\omega\tau)^{-\alpha}\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{-\beta}\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{(\omega\tau)^{-\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{-\beta}\cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + \frac{M_\infty}{M_1}} \tag{3.62}$$

Das Relaxationszeitspektrum $H(\tau)$ kann berechnet werden mit: $\hat{M}(p,\tau)|_{p=i\omega}$ (Glöckle (1993)):

$$H(\tau) = \pm \lim_{\varepsilon\to 0} \Im[\hat{M}(p)]|_{p=-1/\tau\pm\varepsilon} \tag{3.63}$$

und man erhält:

$$H(\tau) = \frac{\Omega^S_{\alpha,\beta} + \frac{M_\infty}{M_1}}{\tilde{\tau}^{-2\alpha} + \tilde{\tau}^{-2\beta} + 2\tilde{\tau}^{-\alpha-\beta}\cos([\alpha-\beta]\pi) + \frac{2M_\infty}{M_1}\Omega^S_{\alpha,\beta} + \frac{M_\infty^2}{M_1^2}} \tag{3.64}$$

mit $\tilde{\tau} = \tau/\tau_{max}$, $\Omega^S_{i,j} = \tilde{\tau}^{-i}\sin(i\pi) + \tilde{\tau}^{-j}\sin(j\pi)$ (Abb. 3.9).

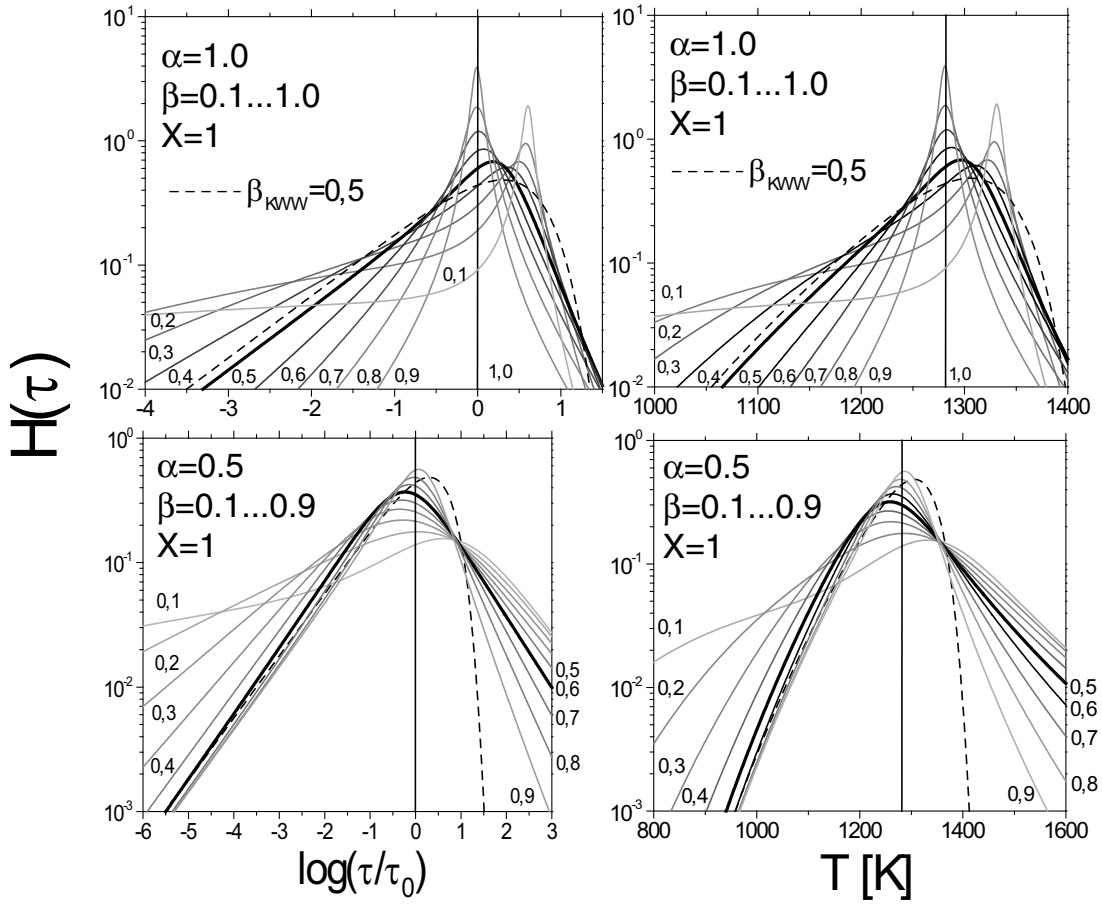


Abbildung 3.9: Verteilung von Relaxationszeiten nach Gleichung (3.64) für verschiedene Wertepaare und der Abkürzung $X = \frac{M_\infty}{M_1}$, einer Arrheniustemperaturabhängigkeit der Relaxationszeit mit $\tau_0 = 10^{-18}s$ und $E_a = 400kJ/mol$ sowie Gleichung (3.71).

3.3.1.4 Empirische Modelle

Weiterhin gibt es eine Vielzahl empirischer Modelle zur Berücksichtigung von Relaxationszeitverteilungen. Die Modelle sind optimiert für den entsprechenden Messbereich: entweder der Zeitbereich also die Impulsresponse $M(t)$ oder die fouriertransformierte Frequenzresponse $M^\star(\omega) = F\{M(t)\}$ im Frequenzbereich.

Die ersten Arbeiten, die die nichtexponentielle Impulsresponse beobachten, sind Weber um 1830, der Spannungsrelaxationsprozesse mittels eines Potenzgesetzes

$$M(t) \propto (1 + t/\tau)^{-a} \tag{3.65}$$

mit $0 < a \leq 1$ beschreibt und Kohlrausch (1847) der für das Relaxationsverhalten von Gummi die gestreckte Exponentialfunktion vorschlägt:

$$M(t) \propto \exp\left(-(t/\tau)^{\beta}\right) \tag{3.66}$$

mit $0 < \beta \leq 1$. Gleichung (3.66) wird von Williams und Watts (1970) zur Beschreibung der dielektrischen Relaxation wiederentdeckt (vgl. Bell (1984)), und meist als KWW-Funktion bezeichnet. Ein Nutting-Gesetz (Nutting (1921))

$$M(t) \propto (t/\tau)^{-a}, \tag{3.67}$$

das einem modifizierten Potenzgesetz gleichkommt, wird zur Beschreibung der Absorption und Dispersion seismischer Wellen benutzt (Mueller (1983)).

Die KWW-Funktion: Die KWW-Funktion ist die am häufigsten verwendete empirische Funktion zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens, die oft auch als Synonym für ein universelles Gesetz steht, obwohl es sich um eine reine empirische Gleichung ohne physikalische Bedeutung handelt. Da der KWW-Funktion eine große Bedeutung zur Charakterisierung von Relaxationsprozessen zukommt, wird im folgenden die Ableitung der Frequenzresponse ausführlich erläutert und mit dem fraktionalen Maxwell-Modell verglichen.

Für einfache Ausdrücke der Impulsresponse wie der KWW-Funktion ergeben sich komplizierte analytischen Formen der dynamischen Responsefunktionen und der Relaxationszeitverteilungen (Alvarez et al. (1991), Alvarez und Colmenero (1993)). Unter Benutzung der so genannten H-Funktionen (vgl. Anhang 9.1) gibt Hilfer (2002c) eine analytische Form:

$$M^{\star}_{KWW} = H^{11}_{11}\left((i\omega\tau_{KWW})^{\beta}\left|\begin{matrix}(1,1)\\(1,\beta)\end{matrix}\right.\right). \tag{3.68}$$

Der analytische Ausdruck (3.68) reduziert die Berechnung des komplexen Moduls $M^{\star}_{KWW}$ mittels Mellin-Barnes Integralen der Form (9.1). Für die praktische Verwendung ist ebenfalls die Reihenentwicklung der analytischen Ausdrücke von Interesse. Eine Taylorreihenentwicklung führt für Gleichung (9.1) auf:

Fall 1. $|i\omega\tau_{KWW}| > 0$

$$M^{\star}_{KWW} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \Gamma(\beta k + 1)}{\Gamma(k+1)} (i\omega\tau_{KWW})^{-\beta k} \tag{3.69}$$

Fall 2. $|i\omega\tau_{KWW}| \to 0$

$$M^{\star}_{KWW} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \Gamma((k+1)/\beta)}{\beta\Gamma(k+1)} (i\omega\tau_{KWW})^{k+1} \tag{3.70}$$

Für $b = 0.5$ erhält man für $H(\tau)$:

$$H(\tau) = \left(\frac{\tau}{\pi\tau_0}\right)^{0,5} \exp\left\{-\frac{\tau}{4\tau_0}\right\}. \tag{3.71}$$

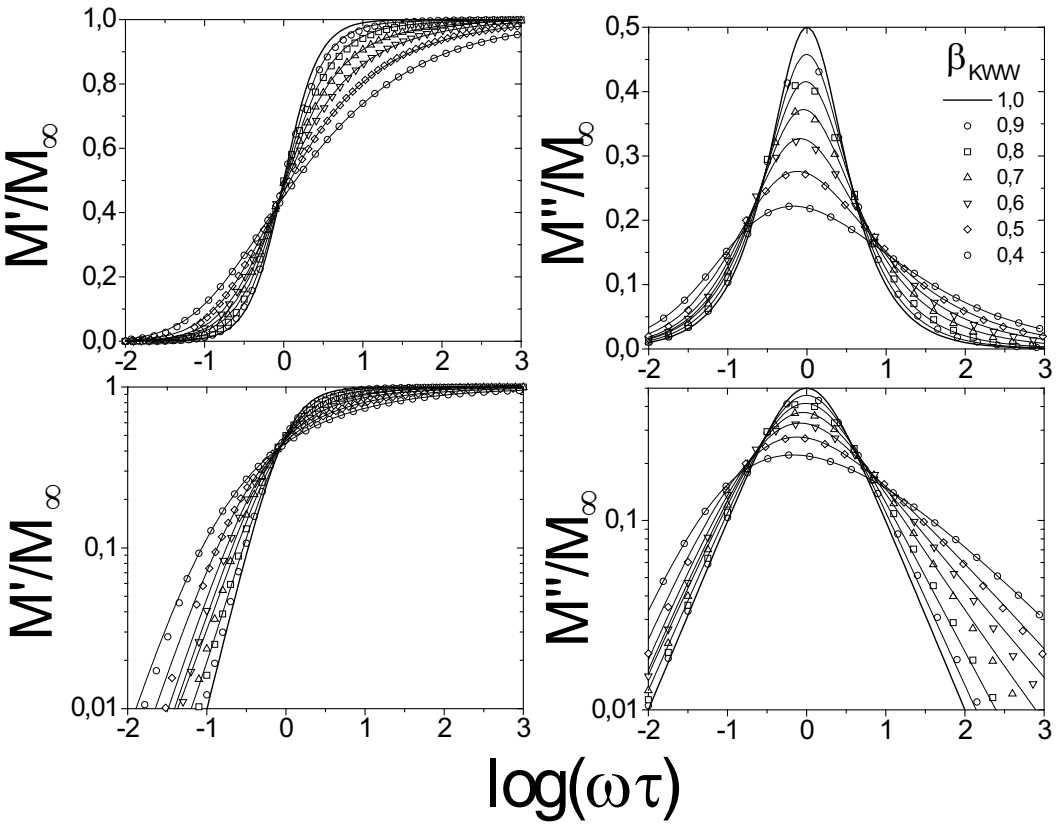


Abbildung 3.10: Anpassung des fraktionalen Maxwell-Modells (3.61) mit $\alpha_{FD} = 1$ an die gestreckte Exponentialfunktion (KWW-Funktion) berechnet aus Gleichung (3.68).

Das Potenzgesetz für Q^{-1}: In Äquivalenz zu den Messungen im Zeitbereich verwendet man einfache empirische dynamische Responsefunktionen. Für die Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von Gläsern, partiell kristallinen Gesteinen und Glaskeramiken wird häufig ein Potenzgesetz für die innere Reibung Q^{-1} (BAGDASSAROV und DINGWELL (1993), BAGDASSAROV ET AL. (1993), BAGDASSAROV und DORFMAN (1998), BAGDASSAROV (1999), BAGDASSAROV ET AL. (2000), MÜLLER ET AL. (2003)) benutzt:

$$Q^{-1}(\omega, \tau) \propto (\omega\tau)^{-\kappa} \tag{3.72}$$

mit $0 < \kappa \leq 1$. Hierbei existieren jedoch lediglich für ganz bestimmte Parameter analytische Ausdrücke für die Impuls- und Frequenzresponse bestimmt werden können (MUELLER (1983)):

$$M^\star = \frac{\tilde{\tau}^\kappa + i}{(1+\tilde{\tau}^\kappa)^{0,5}} \left\{ \prod_{n=1}^{m} \frac{\left(1+\tilde{\tau}^{2\kappa} - 2\tilde{\tau}^\kappa \sin\frac{\pi n}{m}\right)\tilde{\tau}^{4\kappa}}{\left(1+\tilde{\tau}^{2\kappa} - 2\tilde{\tau}^\kappa \sin\frac{\pi n}{m}\right)\left(1+\tilde{\tau}^{4\kappa} - 2\tilde{\tau}^{2\kappa}\cos\frac{\pi p}{m}\right)} \right\}^{-0,25}, \tag{3.73}$$

mit $\tilde{\tau} = \omega\tau$ und

$$p = \begin{cases} 2n-1 & \text{für} \quad m = 1,3,5,... \\ 2n & \text{für} \quad m = 2,4,6,... \end{cases} \tag{3.74}$$

Für $\kappa = 0,5$ erhält man für den komplexen Modul:

$$M^\star = \frac{M_\infty \left[(\omega\tau)^{1,5} + i\omega\tau\right]}{1 + (\omega\tau)^{0,5} + \omega\tau + (\omega\tau)^{1,5}} \tag{3.75}$$

Die Modelle von Typ Havriliak und Negami: Cole und Cole (1941) (CC) entwickeln eine empirische Formel mit symmetrischer Relaxationszeitverteilung $H(\tau)$ für die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl, die für die Beschreibung des komplexen Schermoduls partiell kristalliner Gesteine verwendet wird (Bagdassarov und Dingwell (1993), Bagdassarov und Dorfman (1998)). Die Relaxationszeitverteilung ist hierbei gegeben durch:

$$H_{CC}(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{M_\infty \sin(\pi\alpha)}{(\tau/\tau_M)^\alpha + 2\cos(\pi\alpha) + (\tau/\tau_M)^{-\alpha}} \tag{3.76}$$

Durch Modifikation der CC-Gleichung durch $0 \leq \alpha_{CD} \leq 1$ ergibt sich das Cole-Davidson-Modell (CD):

$$M^\star_{CD} = \frac{M_\infty (i\omega\tau)^{\alpha_{CD}}}{(1 + i\omega\tau)^{\alpha_{CD}}} \tag{3.77}$$

mit asymmetrischer Verteilung der Relaxationszeiten (Davidson und Cole (1951), Wagner (1999), Bagdassarov et al. (2000)). Durch die Einführung eines weiteren Parameters kombinieren Havriliak und Negami (1967) das CC-Modell mit dem CD-Modell: (Havriliak und Havriliak (1996b), Wagner (1999), Szabo und Keough (2002))

$$M^\star_{HN} = \frac{M_\infty (1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}} - 1}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}}, \tag{3.78}$$

mit $0 \leq \alpha_{HN}, \beta_{HN} \leq 1$ und dem relaxierten Modul $M_r = 0$. Das HN-Modell wurde speziell für dielektrische Relaxation konstruiert, findet jedoch ebenfalls Anwendung bei der Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens von Polymeren und von silikatischen Schmelzen (Havriliak und Havriliak (1996b), Szabo und Keough (2002), Schroeter und Donth (2002), Havriliak und Havriliak (1994), Faivre et al. (1997), Perez et al. (1999), Duffrene et al. (1997a), Duffrene et al. (1997b), Duffrene und Gy (1997), Duffrene (1998), Gy et al. (1994), Gauthier et al. (2000)). Hierbei wird von den einzelnen Autoren meist die Beschreibung des Relaxationsverhaltens mit der komplexen Nachgiebigkeit $\frac{D^\star_{HN} - D_\infty}{D_0 - D_\infty}$ in Äquivalenz zum komplexen Modul angegeben (Havriliak und Havriliak (1996b)):

$$\frac{D^\star_{HN} - D_\infty}{D_0 - D_\infty} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}}, \tag{3.79}$$

was jedoch auf den für die Anwendung weniger nützlichen Wert für den komplexen Modul führt:

$$M^\star_{HN} = \frac{1}{D^\star_{HN}} = \frac{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}}{D_\infty (1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}} + D_0 - D_\infty}. \tag{3.80}$$

Eine weitere Darstellung der HN-Funktion für den komplexen Modul $M^\star_{HN-G}$ wird von Glöckle (1993) angegeben:

$$M^\star_{HN-G} = M_\infty \frac{(i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}\beta_{HN}}}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \tag{3.81}$$

Interessanterweise führen die Gleichungen (3.78) und (3.81), obwohl es sich um unterschiedliche Modelle handelt, für den Fall $\beta_{HN} = 1$ auf die entsprechende CC-Gleichung (3.58). Das Spektrum der Relaxationszeiten kann explizit aus den HN-Parametern in Gleichung (3.78) berechnet werden (BELLO ET AL. (2000)):

$$H_{HN}(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{sin(\beta_{HN}\theta)}{(1 + 2(\tau/\tau_{HN})^{\alpha_{HN}} \cos(\pi\alpha_{HN}/2) + (\tau/\tau_{HN})^{2\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}/2}} \tag{3.82}$$

mit

$$\theta = \frac{1}{\pi} - \tan^{-1}\left(\frac{(\tau_{HN}/\tau)^{\alpha_{HN}} + \cos(\pi\alpha_{HN})}{\sin(\pi\alpha_{HN})}\right) \tag{3.83}$$

Von Havriliak und Havriliak wurde die KWW-Funktion als Spezialfall der HN-Funktion angegeben (HAVRILIAK und HAVRILIAK (1994), HAVRILIAK und HAVRILIAK (1996a), HAVRILIAK und HAVRILIAK (1996b)). JURLEWICZ und WERON (2000) vergleichen HN- und die KWW-Funktion und weisen die Äquivalenz nach. HILFER (HILFER (2002a), HILFER (2002b), HILFER (2002c)) gibt analytische Lösungen für die HN-Funktion im Zeitbereich mittels der H-Funktion (9.1) an. ALVAREZ ET AL. (1991), ALVAREZ und COLMENERO (1993) sowie SNYDER und MOPSIK (1999) führen eine Anpassung der HN-Funktion im Frequenzbereich an die Fouriertransformierte der KWW-Funktion für verschiedene β_{KWW} durch und leiten Zusammenhänge zwischen den Parametern der einzelnen Funktionen ab. In Tabelle 11.2 im Anhang ist eine Übersicht gegeben zu den Ergebnissen der Anpassung der HN-Funktion (3.78) und des fraktionalen Maxwell-Modells (3.61) an die KWW-Funktion (3.68).

Das Quasi-Punkt-Defekt-Modell: Durch die Verknüpfung von Dichtefluktuationen mit Enthalpie- und Entropiefluktuationen entwickeln PEREZ ET AL. (1988) und PEREZ (1990) ein Modell ("quasi-point-defects-model", QPD) zur Beschreibung des viskoelastischen Glasüberganges, der α-Relaxation unter Berücksichtigung sekundärer β-Relaxationsprozesse[3]. Der komplexe Schermodul $G^\star(i\omega)$ ist hierbei gegeben durch

$$G^\star(i\omega) = \frac{G_\infty}{1 + (i\omega\tau_\alpha)^{-b} + \delta(i\omega\tau_\alpha)^{-b'}}. \tag{3.84}$$

$0 \leq b, b' \leq 1$ sind Verteilungsparameter, $\delta \approx 1$ ist ein numerischer Faktor, mit $\delta = \frac{b'^{(b/b')}}{b} \cdot (AG_\infty)^{1-b/b'}$ und A proportional zur Konzentration C_{QPD} der QPD (PEREZ ET AL. (1988)). Die innere Reibung $Q^{-1} = \frac{G''}{G'}$ und die Relaxationszeitverteilung $H(\tau)$ ergeben sich zu:

$$Q^{-1} = \frac{\delta X_b^{\sin} + X_{b'}^{\sin}}{1 + \delta X_b^{\cos} + X_{b'}^{\cos}} \tag{3.85}$$

mit $X_y^\Omega = (\omega\tau)^{-y}\Omega(y\pi/2)$ und $y = [b, b']$ sowie $Z_y^\Omega = \tilde{\tau}^{-y}\Omega(y\pi)$ und $\tilde{\tau} = \frac{\tau}{\tau_{max}}$

$$\frac{H(\tau)}{G_\infty} = \frac{1}{\pi} \frac{\delta Z_b^{\sin} + Z_{b'}^{\sin}}{1 + \tilde{\tau}^{-2b'} + \delta^2\tilde{\tau}^{-2b} + 2\delta\tilde{\tau}^{-b-b'}\cos((b'-b)\pi) + 2\delta Z_b^{\cos} + 2\delta Z_{b'}^{\cos}} \tag{3.86}$$

Die Fülle der Frequenzresponsefunktionen CC, CD, HN, QPD, das Potenzgesetz und die KWW-Funktion für die Impulsresponse lassen sich mit dem Konzept der fraktionalen

[3]Eine ausführliche Behandlung dieses Modells wird im Anhang 9.2 gegeben.

rheologischen Gleichungen in Beziehung setzen. Die einzelnen Modelle sind durch ein ganz bestimmtes asymptotisches Verhalten charakterisiert, wobei es Zeit-Temperatur- bzw. Frequenz-Temperaturbereiche gibt, innerhalb derer Übereinstimmung hergestellt werden kann.

3.3.2 Parallele Relaxationsprozesse

Die oben dargestellten Responsefunktionen sind immer speziell auf die Beschreibung eines Relaxationsprozesses, wie bspw. der mechanischen α-Relaxation festgelegt. Das QPD-Konzept stellt hierbei eine Erweiterung mit der Kopplung zwischen einem β und dem α Prozess dar. Diffusionsprozesse, die im Glaszustand ablaufen, sind jedoch entkoppelt von der α-Relaxation (vgl. Abschnitt 2.3). Zur Berücksichtigung dieser $n \cdot \beta$ Prozesse

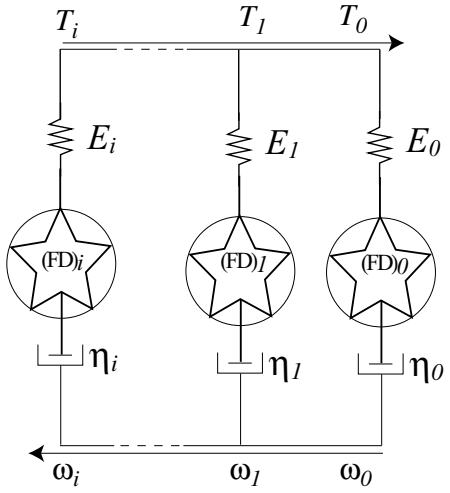


Abbildung 3.11: Parallelschaltung von drei FD-Relaxationsprozesse die jeweils Verteilungen von Relaxationszeiten unterliegen können.

müssen Parallelschaltungen eingeführt werden, die zudem die Verteilung des Einzelprozesses mitberücksichtigen und sich überlagern können. Der einfachste Fall ist das GMM aus Abb. 3.8 bzw. 3.7 mit drei Prozessen unterschiedlicher Relaxationszeit ohne Verteilung der Relaxationszeiten. Ersetzt man nun die Maxwell-Elemente mit den entsprechenden Elementen (FD, CC, CD, QPD, KWW, ...) so erhält man ein Modell, dass mehrere Relaxationsprozesse unterschiedlicher Natur mit jeweils einer Verteilung von Relaxationszeiten beschreibt. Abb. 3.11 stellt die Parallelschaltung aus fraktionalen Maxwell-Elementen dar, die im weiteren genutzt wird.

3.4 Strukturrelaxation in silikatischen Gläsern und Schmelzen

Da die Relaxationszeit τ in direkter Verbindung mit der Viskosität η über die Maxwell-Relation (3.41) steht, spielt die Viskosität der Gläser und Schmelzen eine wesentliche Rolle bei der Beschreibung der mechanischen Relaxationsprozesse im Glasübergangsbereich. Die folgende Beschreibung der Eigenschaften der Viskosität gilt in Analogie für

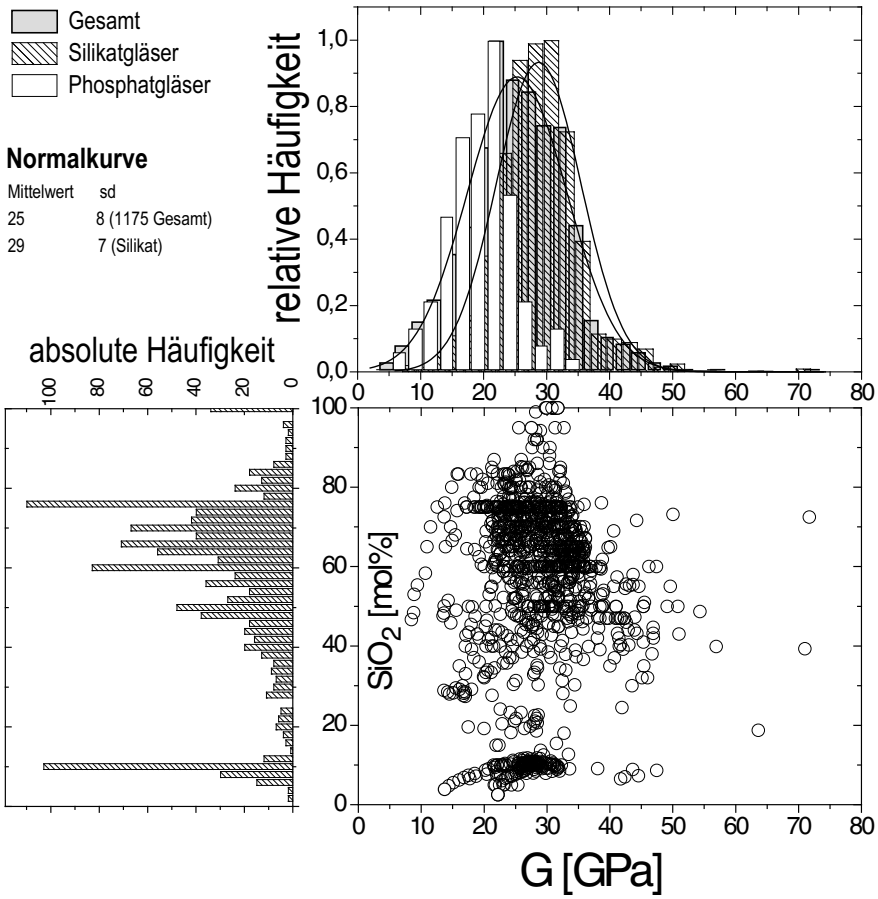


Abbildung 3.12: Verteilung des unrelaxierten Schermodules $G = G_\infty$ für silikatische Gläser mit unterschiedlichem SiO_2-Gehalt im Vergleich zu Phosphatgläser (SciGlass-Datenbank).

die Relaxationszeit, d.h. die verwendeten Methoden und Modelle können ebenfalls für die Beschreibung von (strukturellen) Relaxationsprozessen verwendet werden. Beachtet werden muss jedoch, dass der unrelaxierte Modul[4] (Kompressions-, Scher-, Elastizitätsmodul) bekannt sein muss. In Abb. 3.12 und 3.13 ist der unrelaxierte Schermodul G_∞ und Elastizitätsmodul E_∞ für ca. 2000 Gläser dargestellt. Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung zu verdeutlichen, wurden die Verteilungen der Silikat- und Phosphatgläser getrennt. Es zeigt sich, dass die Module relativ schwach mit dem SiO_2-Gehalt variieren und sich ein Mittelwert für silikatischen Gläser von $G_\infty = (29 \pm 6)$GPa ergibt, das entspricht $\log(G_\infty[Pa]) = 10,5 \pm 0,1$ (bzw. $E_\infty = (70 \pm 24)$GPa, $\log(E_\infty[Pa]) = 10,85 \pm 0,13$). DINGWELL und WEBB (1990) geben einen Wert von $\log(G_\infty[Pa]) = 10 \pm 0.5$ an.

Unter der Viskosität η versteht man die Eigenschaft einer Flüssigkeit der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand entgegenzuset-

[4]Der unrelaxierte Modul wird hierbei aus praktischen Gründen mit dem Modul bei Raumtemperatur gleichgesetzt, da der entsprechende Modul bei RT auch eine Materialkonstante darstellt. Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Moduli wird also nicht berücksichtigt. Die Daten, die in die Rechnung einfließen, sind mit verschiedenen Messmethoden ermittelt, was zusätzlich die Annahme der Robustheit der Module rechtfertigt.

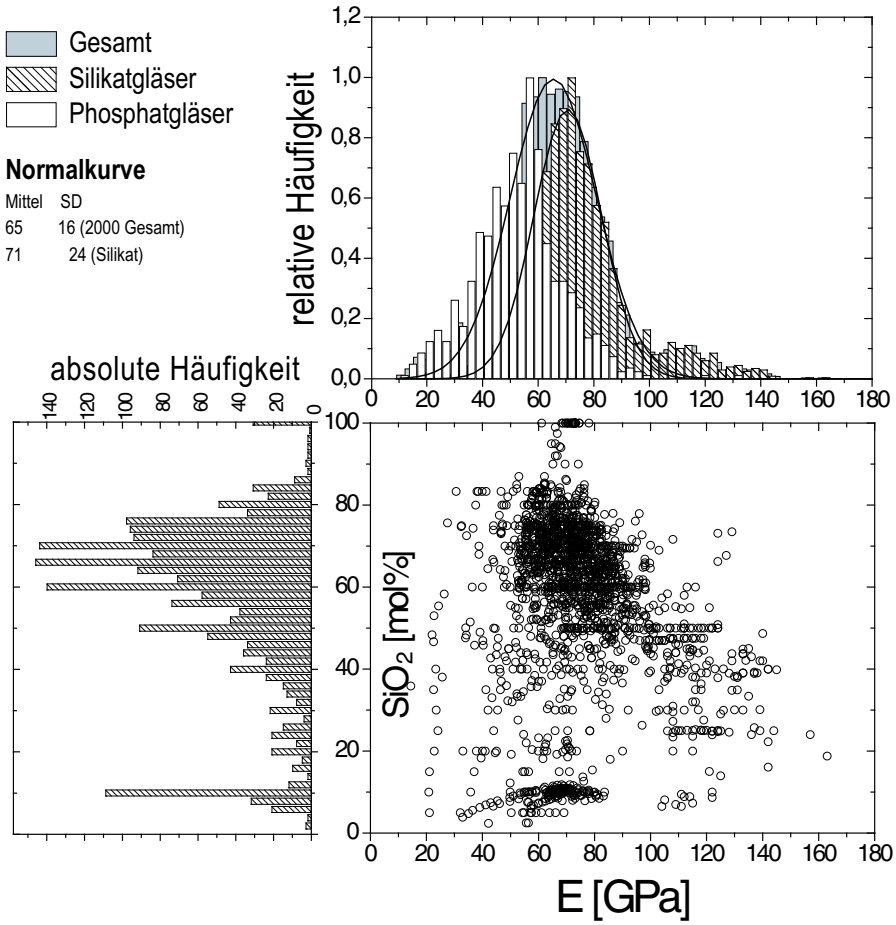


Abbildung 3.13: Verteilung des unrelaxierten Elastizitätsmodules $E = M_{RT}$ für silikatische Gläser mit unterschiedlichem SiO_2-Gehalt im Vergleich zu Phosphatgläser (SciGlass-Datenbank).

zen. Man definiert die dynamische Viskosität η nach (3.31)

$$\eta = \lim_{t \to \infty} \eta^{\star} = \frac{\sigma(t)}{\dot{\varepsilon}(t)}. \tag{3.87}$$

Silikatische Schmelzen verhalten sich bei niedrigen Schubspannungen als Newtonsche Flüssigkeit, d.h. die Viskosität η ist eine Stoffkonstante bei gegebener Temperatur T und Druck P. Bei natürlichen Systemen (Suspensionen, partiell kristalline Gesteine) müssen noch weitere Einflussfaktoren (Blasen-, Kristall- und Volatilgehalte) auf die Viskosität berücksichtigt werden.

3.4.1 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit und Viskosität

Die Scherviskosität $\eta = \eta_S$ einer Schmelze nimmt exponentiell mit der Temperatur ab. Untersucht man die Temperaturabhängigkeit muss berücksichtigt werden, dass durch die Viskositätszunahme im Glasübergangsbereich die Relaxationszeiten zur Einstellung der

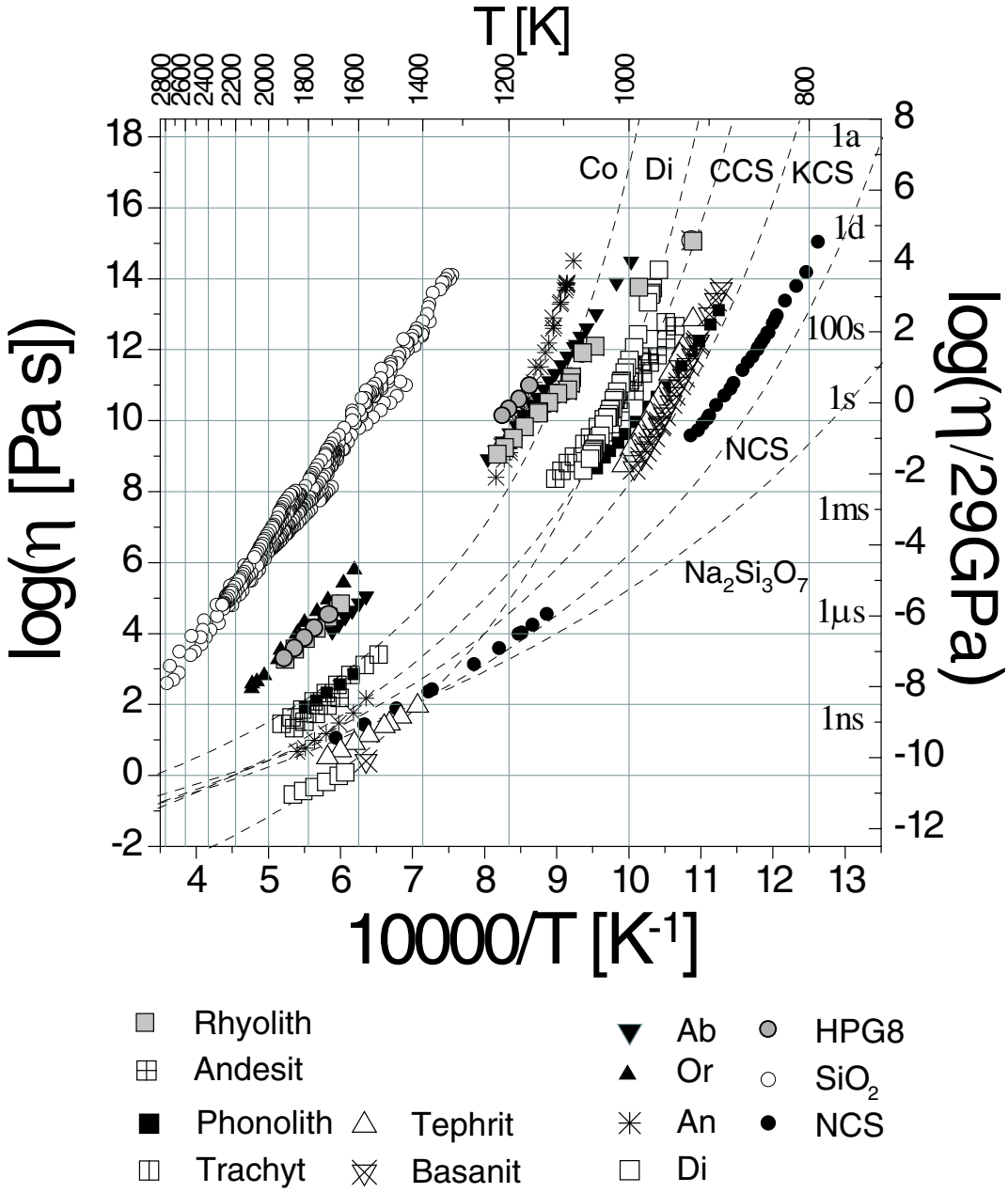


Abbildung 3.14: Viskosität η verschiedener silikatischer Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen im Arrheniusdiagramm. Rhyolith und Andesit aus NEUVILLE ET AL. (1993), Phonolith und Trachyt aus WHITTINGTON ET AL. (2001), Tephrit und Basanit aus WHITTINGTON ET AL. (2000), SiO_2 aus GUSAKOVA ET AL. (1974) (Typ I, II, III), URBAIN ET AL. (1982), URBAIN und AUVRAY (1969) (Typ I), HOFMAIER und URBAIN (1968) (Typ I), HNIDA (1962) (verschiedene Länder), WEISS (1984) (Herasil I Typ II, Suprasil I Typ III, I.R. Vitreosil Typ I O.G. Vitreosil Typ II, Synsil Typ III, G.E. 214 Typ I, Ovisil 451 Typ II), TAJIMA ET AL. (1994) (Typ IV), $HPG8$ aus HESS ET AL. (1996a), Ab aus SIPP ET AL. (2001), Or aus URBAIN ET AL. (1982), An, Di aus TANIGUCHI (1995) und NCS aus NAPOLITANO und HAWKINS (1964). Eingezeichnete Linien sind die Viskositätsverläufe der Schmelzen, die in dieser Arbeit untersucht wurden (vgl. Abschnitt 4 und Tab. 11.3 im Anhang.)

Gleichgewichtsviskosität und damit die Messzeiten sehr lang werden. Die Viskosität ist also abhängig von der durch die Messzeit vorgegebenen Abkühlrate (isostrukturelle Viskosität) (Mazurin et al. (1979), Dingwell (1995), Richet und Bottinga (1995), Bottinga et al. (2001)).

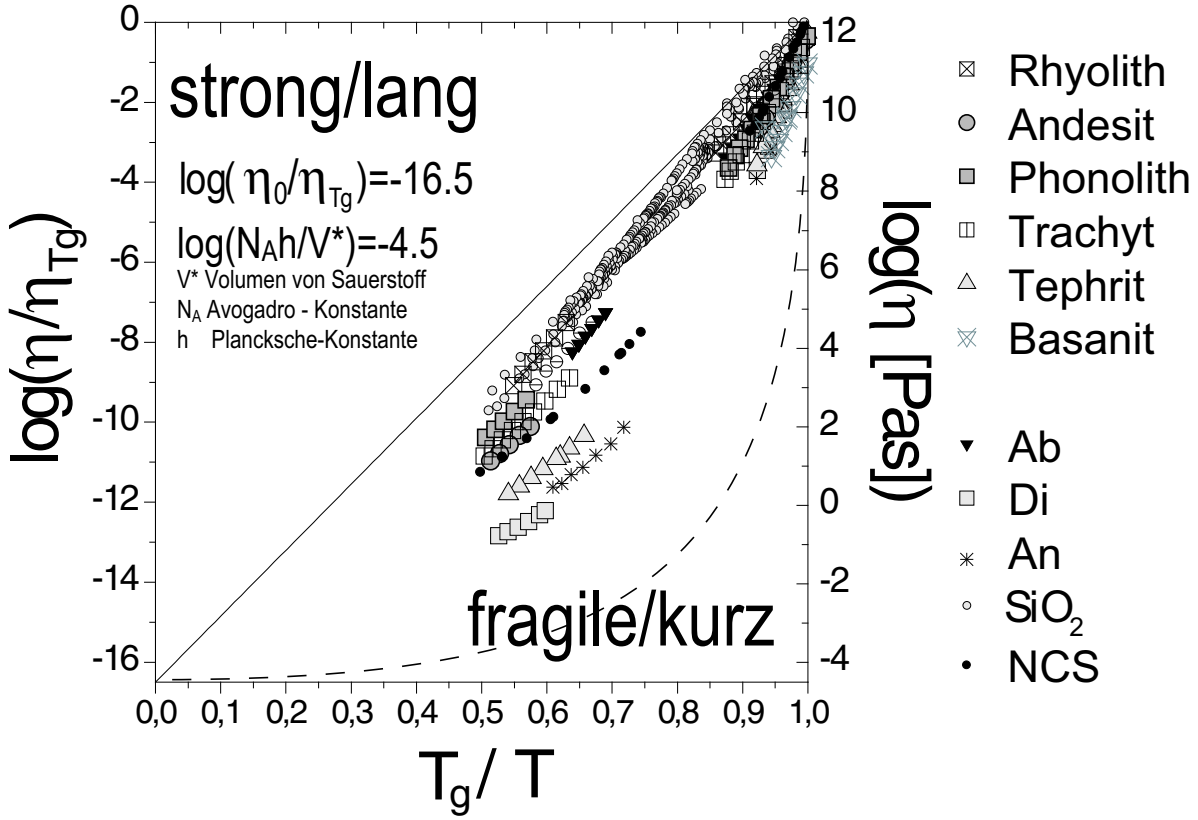


Abbildung 3.15: Angell-Diagramm: Viskosität η bzw. reduzierte Viskosität η/η_{T_g} in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T_g/T.

Zur Beschreibung des Verhaltens der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gibt es verschiedene Ansätze entsprechend den Temperaturbereichen in denen die Messungen durchgeführt werden und der chemischen Zusammensetzung der Schmelze. Betrachtet man lediglich einen kleinen Ausschnitt im Viskositäts-Temperatur-Diagramm oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g, kann das Verhalten für praktisch alle Gläser durch die Arrhenius-Frenkel-Eyring-Gleichung (vgl. (3.44), Glasstone et al. (1941), Frenkel (1957)) beschrieben werden:

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{E_a}{RT}\right\}, \tag{3.88}$$

mit den beiden Konstanten scheinbarer Präexponentialfaktor η_0 für $T \to \infty$ und der scheinbaren Aktivierungsenergie E_a, die das Materialverhalten der Schmelze charakterisieren. Bei silikatischen Schmelzen stellt man nun jedoch eine mehr oder weniger ausgeprägte Abweichung von diesem Verhalten also nicht-Arrhenius-Verhalten fest, wenn man einen größeren Temperaturbereich betrachtet. Zur Klassifizierung der Schmelzen benutzt man das von Oldekop (1957) eingeführte so genannte „Angel-Diagramm“ (Angell

(1991), PLAZEK und NGAI (1991) , BÖHMER und ANGELL (1992), BÖHMER ET AL. (1993), NEMILOV (1995a), ANGELL (1997), ANGELL ET AL. (2000)), bei dem die Viskosität gegen die mit der Glastransformationstemperatur skalierten reziproken Temperatur aufgetragen wird. Die Schmelzen können dann zwischen fragil/kurz (größte Abweichung vom Arrheniusverhalten) oder stark/lang (über weite Temperaturbereiche Arrheniusverhalten) gruppiert werden. Hierbei wird ein Fragilitätsparameter ("steepness index", „Fragilität") eingeführt, der die Abweichung vom Arrheniusverhalten quantifiziert:

$$m = \left.\frac{d\log(\eta)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)}\right|_{T=T_g} = \left.\frac{d\log(\tau)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)}\right|_{T=T_g}, \tag{3.89}$$

$16 \leq m \leq 200$ gibt die Steigung an der Stelle $T_g(\log(\eta[Pas]) = 12,3)$ im Angell-Diagramm (Abb. 3.15) an (siehe auch Abschnitt 3.4.3).

Um die Abweichung vom Arrheniusverhalten zu berücksichtigen, führt man meist eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie $E_a(T)$ ein und erhält:

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{E_a(T)}{RT}\right\} \tag{3.90}$$

mit der Bedingung (vgl. GUTZOW und SCHMELZER (1995))

$$\frac{dE_a}{dT} \leq 0. \tag{3.91}$$

Im folgenden sind die gebräuchlichsten Zugänge zur Modellierung des nicht-Arrheniusverhaltens vorgestellt, wobei immer auch versucht wird, die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den einzelnen Modellen herauszuarbeiten.

VFT-Gleichung: Die meist verwendete empirische Gleichung zur Beschreibung der Viskosität von den verschiedensten Stoffklassen in einem weiten Temperaturbereich ist die VFT-Gleichung (VOGEL (1921), FULCHER (1925), TAMMANN und HESSE (1926)) mit

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{E_a^\star}{R(T - T_\infty)}\right\} \tag{3.92}$$

und

$$E_a(T) = \frac{E_a^\star T}{T - T_\infty}. \tag{3.93}$$

η_0, $E_a^\star$ und T_∞ sind empirische Konstanten (vgl. GUTZOW und SCHMELZER (1995)).

Adam-Gibbs-Gleichung: Eine weitere speziell in den Geowissenschaften oft benutzte Form ist die nach ADAM und GIBBS (1965) bezeichnete Adam-Gibbs-Gleichung (AG) (RICHET (1984), HUMMEL und ARNDT (1985), NEUVILLE und RICHET (1991), RICHET und NEUVILLE (1992), NEUVILLE ET AL. (1993), RICHET und BOTTINGA (1995), BOTTINGA ET AL. (1995), BOTTINGA und RICHET (1996), DAVIS (1998), ROMANO ET AL. (2001), SIPP ET AL. (2001), TOPLIS (2001), RUSSELL ET AL. (2003)). Die Theorie baut auf der Boltzmann-Gleichung auf. Die Wahrscheinlichkeit W des Auftretens eines Platzwechselprozesses ist umgekehrt proportional zu $\exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right)$, hierin ist $\Delta\mu$

die potentielle Energie, die überwunden werden muss um eine Umlagerung zu erreichen und k_B die Boltzmann-Konstante:

$$W = A \exp\left(-\frac{z\Delta\mu}{k_B T}\right). \tag{3.94}$$

Der Vorfaktor A wird als temperaturunabhängig angenommen, z stellt die Anzahl sich kooperativ neu ordnender molekularer Einheiten dar. Mit der plausiblen Bedingung, dass eine untere Grenze $z^\star$ der Anzahl der Moleküle in dem sich umlagernden Bereiche existiert, deren Übergangswahrscheinlichkeit verschieden von Null ist, leiten Adam und Gibbs eine Gleichung für die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit ab (Adam und Gibbs (1965), Johari (2001)):

$$W_{ave} = A_{ave} \exp\left(-\frac{z\Delta\mu}{k_B T}\right). \tag{3.95}$$

Bei einer Verteilung von z ist der größte Teil dieser Bereiche nur unwesentlich verschieden von $z^\star$. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine Verteilung der Größe der sich umlagernden Bereiche keine wesentliche Rolle spielt. Nun besteht zwischen W_{ave} und der Relaxationszeit τ_{ave} ein Zusammenhang über den Exponentialterm. $\Delta\mu$ wird hierbei als temperaturunabhängig angenommen, was impliziert, dass für $z^\star = const$ die molekularkinetischen Eigenschaften der unterkühlten Schmelze über die Arrheniusgleichung mit der Temperatur verknüpft sind[5]. Die nicht-Arrheniusabhängigkeit verschiedener Schmelzen wird interpretiert als ein starkes Ansteigen von $z^\star$ mit sinkender Temperatur. Vergleicht man die Schmelzen unter diesem Gesichtspunkt, dann sollte sich $z^\star$ mit der Temperatur für „lange/starke“ Schmelzen nicht wesentlich ändern also ist die Anzahl sich kooperativ neu ordnender molekularer Einheiten quasi temperaturunabhängig im Gegensatz zu den „kurzen/fragilen“ Schmelzen. Die Beziehung zwischen $z^\star$ und der Konfigurationsentropie S_c wird abgeleitet aus der Annahme, dass zwischen den sich kooperativ umlagernden Bereichen eine zu vernachlässigende Kopplung besteht. Das bedeutet nun, dass der Zustand einer sich kooperativ umlagernden Einheit unabhängig ist von den Zuständen der anderen, ähnlichen Einheiten in unmittelbarer Nachbarschaft. Damit ist es möglich, S_c von Systemen, die N verschiedene „identische“ Untersysteme enthalten, mittels der Anzahl Ω_c möglicher Konfigurationen zu bestimmen (Johari (2001)):

$$S_c = k_B \ln \Omega_c = N s_c, \tag{3.96}$$

mit s_c als Konfigurationsentropie eines Untersystems mit z molekularen Einheiten. Da nun eine untere Grenze $z^\star > 1$ der Moleküle in dem sich umlagernden Bereich existiert, ergibt sich mit $s_c^\star$ als Konfigurationsentropie dieses Untersystems

$$\frac{z^\star(T)}{s_C^\star} = \frac{N_A}{S_c(T)} \tag{3.97}$$

mit der Avogadro Zahl N_A. Damit wird aus Gleichung (3.94), (3.97) und der Maxwell-Relation (3.41)

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{B}{S_c(T)T}\right\} \tag{3.98}$$

[5]Dieses Verhalten wird ebenfalls impliziert, wenn $z^\star = 1$ bei hohen Temperaturen, also die Kooperativität verschwindet oder wenn $\Delta\mu(T)$ und damit $\Delta\mu z^\star = const.$.

mit

$$B = \frac{N_A s_c^\star \Delta\mu}{C_p(T_2) k_B}, \tag{3.99}$$

hierbei ist $C_P(T_2)$ die Konfigurationswärmekapazität[6] bei T_2. Die Konfigurationsentropie

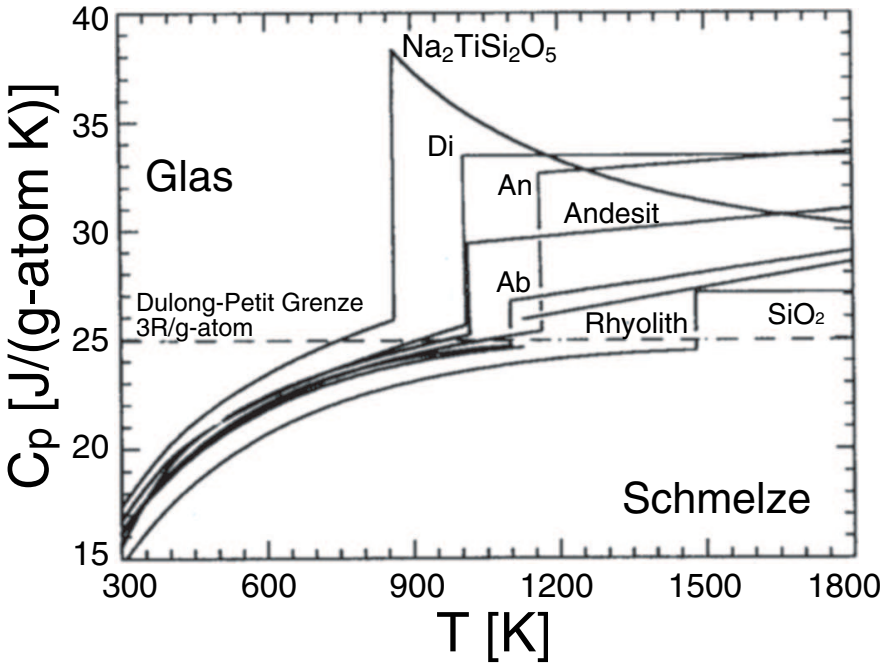


Abbildung 3.16: Wärmekapazität C_P in Abhängigkeit von der Temperatur für Diopsid- (Di), Anorthit- (An), Albit- (Ab), SiO_2, Andesit- sowie Rhyolithschmelze und -glas (umgezeichnet nach RICHET und BOTTINGA (1995)).

$S_c(T)$ ergibt sich aus

$$S_c(T) = \int_{T_2}^{T} \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT' \tag{3.100}$$

mit der Konfigurationswärmekapazität $\Delta C_p(T)$ und der Temperatur T_2, bei der die Konfigurationswärmekapazität zu Null wird[7] (HODGE (1997)). $\Delta C_p(T_2)$ wird häufig mit der experimentell bestimmten Differenz aus der Wärmekapazität im Glaszustand und der Schmelze assoziiert (HODGE (1997)):

$$\Delta C_p(T_2) = C_{p,Schmelze} - C_{p,Glas}, \tag{3.101}$$

was jedoch nur für bestimmte Schmelzen gerechtfertigt ist (vgl. Abb. 3.17). Die Temperatur T_2 ist meist mit der Kauzmann-Temperatur T_K identisch (ANGELL (1990)). Eine

[6]Dieser Ansatz impliziert eine bei der Temperatur T_0 vorgegebene Konfigurationswärmekapazität sowie eine funktionale Form der Temperaturabhängigkeit der Konfigurationswärmekapazität $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(T_2) \cdot f(T)$. Alternativ hierzu wird häufig die Konfigurationsentropie bei $T_g > T_2$ angegeben und $\Delta C_p(T)$ über Messungen gewonnen.

[7]Diese Temperatur wird auch häufig mit der Kauzmann-Temperatur T_K gleichgesetzt. Da es sich jedoch bei Gleichung (3.98) um ein Modell zur Beschreibung des nicht-Arrheniusverhaltens handelt, wird T_2 zu einem Parameter.

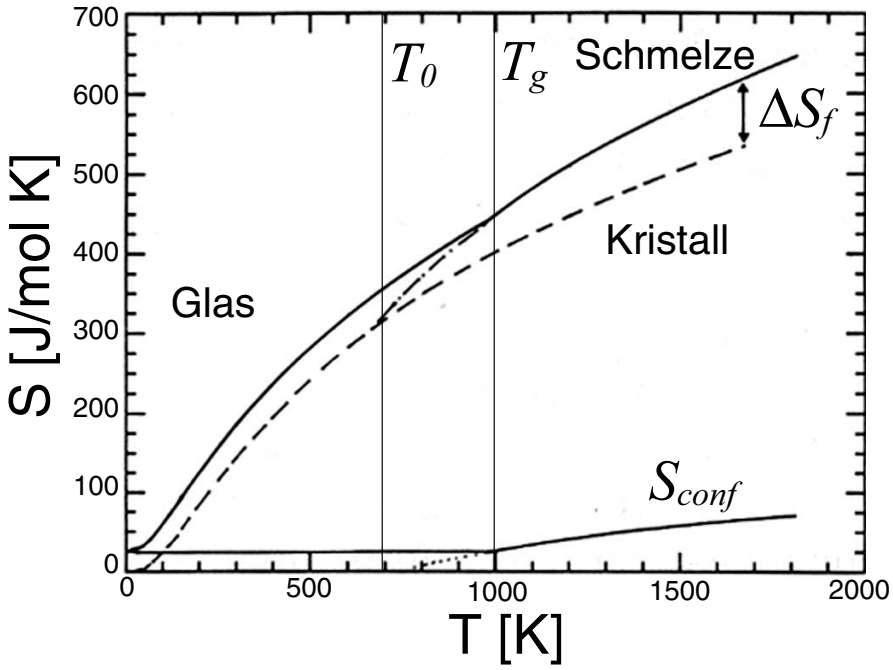


Abbildung 3.17: Entropie $S(T)$ für Diopsid-Glas, Kristall und Schmelze sowie Konfigurationsentropie $S_{Conf}(T)$ für die amorphe Phase (umgezeichnet nach Richet und Neuville (1992)).

nichtlineare Erweiterung der AG-Gleichung kann durch die Abhängigkeit der Konfigurationsentropie S_c von der fiktiven Temperatur T_f erreicht werden. Man erhält mit (3.98) (Scherer (1984), Richet und Bottinga (1995), Hodge (1994), Hodge (1997))

$$\eta(T, T_f) = \eta_0 \exp\left\{\frac{B}{S_c(T_f)T}\right\}. \tag{3.102}$$

Die spezielle Form von $\eta(T, T_f)$ wird durch die Temperaturabhängigkeit von $\Delta C_p(T)$ bestimmt. Für viele anorganischen glasbildenden Schmelzen wird dieser Zusammenhang neben $\Delta C_p(T_2) = \Delta C_p(T) = const$ mit einer hyperbolische Beziehung beschrieben (Hodge (1994), Hodge (1997)):

$$\Delta C_p(T) = \frac{\Delta C_p(T_2)}{T}. \tag{3.103}$$

Einsetzen von (3.101) bzw. (3.103) in (3.100) mit (3.102) ergibt die nichtlineare Form der AG-Gleichung:

$$\eta(T, T_f) = \eta_0 \exp\left\{\frac{B}{T(\ln(T_f) - \ln(T_2))}\right\} \tag{3.104}$$

für $\Delta C_p(T) = const$ und

$$\eta(T, T_f) = \eta_0 \exp\left\{\frac{B}{T(1 - \frac{T_2}{T_f})}\right\} \tag{3.105}$$

für Gleichung (3.103). Die lineare Form erhält man durch Setzen von $T_f = T$, womit sich die VFT-Gleichung (3.92) aus (3.105) ergibt:

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{B}{T - T_\infty}\right\} \tag{3.106}$$

mit

$$B = \frac{E_a^\star}{R} = \frac{N_A s_c^\star \Delta\mu}{k_B C_p}, \tag{3.107}$$

$$E_a(T) = \frac{E_a^\star T}{T - T_\infty} = \frac{T N_A^2 s_c^\star \Delta\mu}{\Delta C_p(T_0)(T - T_\infty)}. \tag{3.108}$$

wobei der AG-Parameter T_2 und VFT-Parameter T_∞ physikalisch identisch sind.

"Valence-Configurational-Theory" nach Nemilov: Die theoretischen Überlegungen von NEMILOV (1995b) haben die kinetische Theorie aktivierter Komplexe (Theorie des Übergangszustandes oder „Transition State Theory" TST) zur Grundlage, wobei die Wechselwirkungen zwischen den Materieteilchen, die so genannten interatomaren oder intermolekularen Wechselwirkungen, berücksichtigt werden. Damit können Veränderungen der Konfigurationen der Schmelze mit der Temperatur in Verbindung gebracht werden.

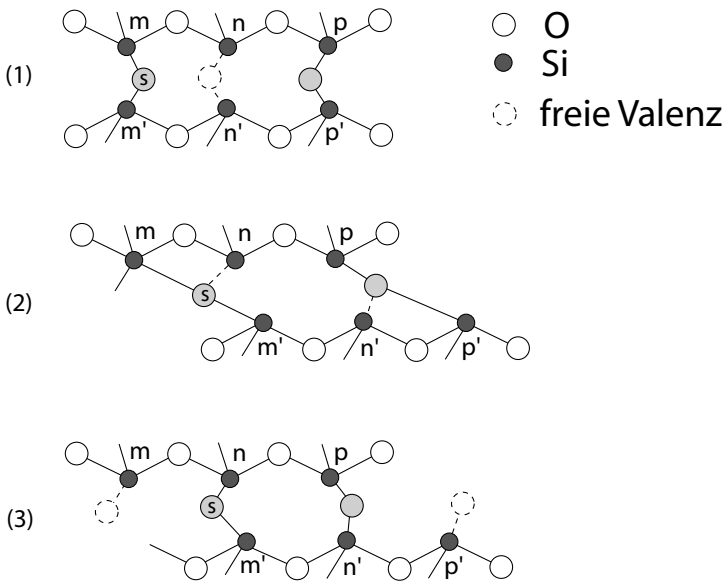


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung eines Bindungswechselprozesses durch den „Brücken-Leerstellen" Mechanismus nach NEMILOV (1995b).(a) Ausgangszustand, (b) die Streckung der Si-O Bindungen hat eine Verschiebung der Schichten m, n, p und m', n', p' zur Folge und das Sauerstoff Atom (s) wird mit der freien Si-Valenz assoziiert. (c) Der Endzustand nach dem Bindungswechsel: Die Schichten sind um eine Si-O-Si Länge zueinander verschoben, wobei die Sauerstoffe die Partner gewechselt haben (umgezeichnet nach NEMILOV (1995b)).

Die Theorie der Reaktionskinetik versteht viskoses Fließen als eine thermisch aktivierte Bewegung von Atomen $m, n, p, ...$, bei der die brückenbildende Atome $m_b, n_b, p_b, ...$ ihre

nächsten Nachbarn unter Benutzung von Defektstellen[8] $m^\star, n^\star, p^\star, ...$ wechseln:

$$m_b, n_b + p^\star \rightarrow [m_b, n_b, p_b]^\ddagger \rightarrow m^\star + n_b, p_b. \tag{3.109}$$

Für starke Atombewegungen aufgrund anharmonischer Schwingungsmoden tritt eine Verschiebung von Atomen ein, wodurch die Bildung von polynuklearen Komplexen möglich wird. Durch eine lokale Spannung wird ein Platzwechsel angeregt und der Komplex zerfällt unter Auftreten einer lokalen Scherung. Wenn also ein Platzwechsel erfolgt, kann eine bleibende verzögert-elastische Deformation beobachtet werden.

Diffusionsmessungen und Molekular-Dynamik-Simulationen in verschiedenen Schmelz-Systemen liefern Hinweise auf eine direkte Verknüpfung zwischen dem Platzwechsel brückenbildender Atome (Sauerstoffe) also dem Öffnen und Schließen von $Si - O$-Bindungen und dem viskosen Fließen (Horbach et al. (1999), Horbach et al. (2001), Horbach und Kob (2002)). Mittels 2D NMR-Messungen konnte der Platzwechsel eines Sauerstoffatoms zwischen zwei benachbarten Tetraedern nachgewiesen werden (vgl. Abb. 3.19, Nemilov (1995b), Yinnon und Cooper (1980), Farnan und Stebbins (1990), Farnan (1997), Webb (1997)).

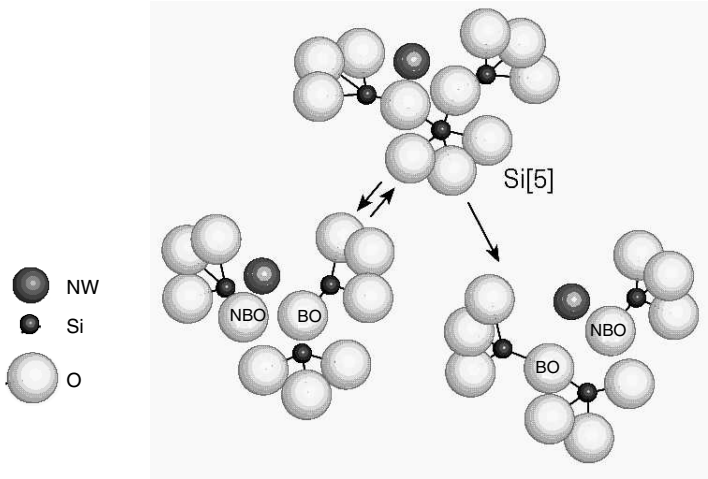


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung zum viskosen Fließen. Ein NBO kann sich an ein Si-Atom annähern, was zu einer „Überkoordination“ des Siliziums führt. Die Dissoziation der SiO_5-Einheit verändert die Rolle des Sauerstoffes vom BO zu NBO, entsprechend der Zeitskale für viskoses Fließen (umgezeichnet nach Farnan (1997)).

Die Basis der Theorie bildet die Verknüpfung der Geschwindigkeitskonstante k mit der freien Aktivierungsenthalpie bzw. -energie oder Potentialschwelle $\Delta G^\ddagger(T) = E_a(T)$:

$$k = k_0 \exp\left\{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right\}, \tag{3.110}$$

wobei die Hauptaufgabe darin besteht, den Vorfaktor k_0 sowie $\Delta G^\ddagger$ zu beschreiben. Die scheinbare Aktivierungsenthalpie bzw. -energie $E^\star$ für eine bestimmte Temperatur erhält man mit $G = H - TS$:

$$E^\star \equiv \Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T\Delta S^\ddagger. \tag{3.111}$$

[8]Die Defekte können durch Sauerstofflücken, NBO's usw. gebildet werden.

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ wird definiert durch

$$\Delta S^{\ddagger} = -\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial T}. \tag{3.112}$$

Die Abweichung vom theoretischen k_{0t} zum experimentell bestimmten k_{0e} Vorfaktor wird über die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ gegeben:

$$k_{0e} = k_{0t} \exp\left\{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right\}. \tag{3.113}$$

Ob ein $\Delta S^{\ddagger}$ eine signifikante Größenordnung erreicht, ist von der Fragilität also dem nicht-Arrheniusverhalten abhängig und kann bestimmt werden durch:

$$\Delta S^{\ddagger} = R \ln\left(\frac{\eta_{0t}}{\eta_{0e}}\right). \tag{3.114}$$

In Eyring's Theorie[9] monomolekularer Prozesse ergibt sich der Vorfaktor k_0 aus:

$$k_0 = \kappa \frac{k_B T}{h}. \tag{3.115}$$

Der Transmissionskoeffizient κ liegt in vielen Fällen nahe eins. Berücksichtigt man nun die kooperative Aktivierung, dann gilt:

$$k_0 = \nu_0 \frac{(\Delta G^{\ddagger}/(RT))^{s-1}}{(s-1)!}, \tag{3.116}$$

mit der Anzahl s der quadratischen Terme in die kinetische Energie umgewandelt werden kann und der mittleren thermischen Schwingungsfrequenz ν_0 (Kollisionen, $\nu_0 \approx k_B T/h$) (NEMILOV (1995b)). Für $s = 1$, was eine Aktivierung kleiner Moleküle in Gasen entspricht, geht (3.116) in (3.115) über. Die Aktivierung von Atombewegungen in kondensierter Materie (also auch in Festkörpern), in denen Fluktuationen durch die Überlagerung von 3D Schwingungszuständen hervorgerufen werden, fordert $s = 2$ und man erhält aus (3.116) Dushman's empirische Beziehung:

$$k_0 = \frac{\Delta G^{\ddagger}}{Nh}. \tag{3.117}$$

Eyring's Theorie liefert für die Viskosität folgenden Ausdruck:

$$\eta = \frac{Nh}{V_{act}} \exp\left(\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right), \tag{3.118}$$

[9]Streng genommen kann die Arrhenius-Gleichung nur auf Gasreaktionen angewandt werden. Die Eyring-Gleichung, die ebenfalls den quantitativen Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit belegt, ist auf Gasreaktionen, Reaktionen in Lösungen sowie Umsetzungen, in denen zwei Phasen vorliegen, anwendbar. Die Arrhenius-Gleichung basiert auf der empirischen Beobachtung, nach der eine Erhöhung der Temperatur eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Eyring-Gleichung ergibt sich aus theoretischen Überlegungen. Nach der *Theorie des Übergangszustandes* verläuft eine chemische Reaktion in folgenden Zwischenstufen: Treffen zwei Teilchen A und B aufeinander, bilden sie durch die Stoßenergie einen Komplex. Falls die Stoßenergie größer ist als die Aktivierungsenergie, entsteht ein „aktivierter Komplex“ bzw. „Übergangszustand“ $AB^{\ddagger}$. Der aktivierte Komplex stellt eine instabile Zwischenstufe dar, in der sowohl bei der Bildung der Produkte C, als auch beim Zerfall in die Reaktanten A und B Bindungen gelöst und gebildet werden (vgl. ATKINS (1999)).

mit dem Volumen V_{act}/N der am Fließprozess beteiligten molekularen Einheit. Zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und der Maxwell-Relaxationszeit τ besteht folgender Zusammenhang (Nemilov (1995b)):

$$k = \frac{1}{\tau}. \tag{3.119}$$

Die Bestimmung der relaxierten Viskosität ist äquivalent zur Untersuchung der Spannungsrelaxation für lange Beobachtungszeiten. Damit ist die Verteilung von Relaxationszeiten entkoppelt vom Prozess des viskosen Fließens. Mit der Maxwell-Relation (3.41) können die verschiedenen Ansätze der Wahl des Vorfaktor geprüft werden. Für Gleichung (3.115) ergibt sich (Gutzow und Heide (1996)):

$$G_\infty V_{act} = RT. \tag{3.120}$$

Man erhält nun für $G_\infty = 25GPa$, $V^\star = 1.262 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$ und $T = 500K$ (Nemilov (1995b))

$$315000 \frac{J}{mol} \neq 4157 \frac{J}{mol}. \tag{3.121}$$

Benutzt man Gleichung (3.117) so erhält man

$$G_\infty V_{act} = \Delta G^\ddagger = 315 \frac{kJ}{mol}. \tag{3.122}$$

Die Konsequenz hieraus ist, dass eine Umwandlung der Energie, gespeichert im elastischen Element des Maxwell-Körpers, durch Dissipation in das viskose Element erfolgt, wobei lediglich die strukturellen Einheiten am viskosen Fließen beteiligt sind, die auch die Potentialschwelle überschreiten. Für $T \to 0$ liegt ein elastischer Festkörper vor, wohingegen für $T \to \infty$ viskoses Fließen beobachtet wird. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen elastischem und viskosem Verhalten wird durch $\Delta G^\ddagger$ definiert (Nemilov (1995b)).

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ hat den Maximalwert bei T_g. Die scheinbare Aktivierungsenergie $E^\star$ entspricht lediglich bei starken Schmelzen (z.B. SiO_2-Schmelze: $E^\star = 462 \frac{kJ}{mol}$ und $\Delta G^\ddagger = 452 \frac{kJ}{mol}$) etwa der Energie der interatomaren Wechselwirkung, da der Entropieterm $T\Delta S^\ddagger$ bei fragilen Systemen berücksichtigt werden muss.

Nemilov (1995b) leitet folgende Beziehung für die scheinbare Aktivierungsenergie $E^\star$ ab:

$$\frac{E^\star}{N_A} = \Delta\mu_0 + Z^\star \Delta\mu_c(T) \left[1 + \frac{\partial \ln \mu_c}{\partial \ln T} \right] \tag{3.123}$$

mit dem minimalen Platzwechselpotential $\Delta\mu_0$ der Struktur im Gleichgewicht, dem Konfigurationspotential $\Delta\mu_c(T)$ und der minimalen Anzahl struktureller Verbindungen $Z^\star$, die am Umlagerungsprozess beteiligt sind. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ergibt sich bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors zu:

$$\eta = \frac{Nh}{V_{act}} \exp\left(\frac{\Delta\mu_0 + Z^\star \Delta\mu_c(T)}{k_B T} \right). \tag{3.124}$$

Der Unterschied zur AG-Gleichung (3.98) ist der, dass hier $\Delta\mu_c$ als temperaturabhängig angenommen wird, anstelle von S_c und $\Delta\mu = \Delta\mu_0 + Z^\star \Delta\mu_c = const.$

Das Modell von Avramov und Milchev (1988) hat als Ausgangspunkt die Arrhenius-Frenkel-Eyring Gleichung (3.44), wobei wiederum eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie $E_a(T)$ angenommen wird. Außerdem werden zwei grundlegende Annahmen gemacht:

(i) Die Viskosität η ist umgekehrt proportional zur mittleren Sprungfrequenz ν der Bausteine des Systems:

$$\eta = \frac{G_\infty}{\langle \nu \rangle}. \tag{3.125}$$

hierin ist G_∞ der unrelaxierte Schermodul.

(ii) Die Moleküle (Baueinheiten des Systems) springen mit Frequenzen

$$\nu_i(E_{a,i}) = \nu_0 \exp\left\{-\frac{E_{a,i}}{RT}\right\}, \tag{3.126}$$

anhängig von der entsprechenden Energiebarierre $E_{a,i}$, die überschritten werden muss.

Wenn nun die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Energiebarierre $E_{a,i}$ gleich $p(E_{a,i})$ ist, dann ist die mittlere Sprungfrequenz gegeben durch

$$\langle \nu \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \nu_i p_i(E_{a,i}). \tag{3.127}$$

Es ist zu sehen, dass ν_i exponentiell mit der Aktivierungsenergie $E_{a,i}$ abfällt. Damit trägt nur der Bereich geringer Energie signifikant zur Summation in der Wahrscheinlichkeits-Verteilungsfunktion $p(E_{a,i})$ bei. Beim Übergang zum kontinuierlichen Spektrum kann die Verteilungsfunktion durch eine Dispersion σ und eine maximale Aktivierungsenergie $E_{a,max}$ beim Maximum von $p(E_a)$ beschrieben werden. Gleichung (3.127) kann damit für beliebige $p(E_a)$ gelöst werden. AVRAMOV und MILCHEV (1988), AVRAMOV (1998) und AVRAMOV (2000) zeigen, dass eine Poisson-Verteilung

$$p(E_a) \sim \exp\left\{\frac{E_a - E_{a,max}}{\sigma}\right\} \tag{3.128}$$

geeignet ist zur Beschreibung der Verteilungsfunktion. Gleichung (3.127) wird dann zu

$$\langle \nu \rangle = \frac{1 - \exp\left\{-E_{a,max}\left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{\sigma}\right)\right\}}{\left(\frac{\sigma}{RT} - 1\right)\left(1 - \exp\left\{-\frac{E_{a,max}}{\sigma}\right\}\right)} \nu_0 \exp\left\{-\frac{E_{a,max}}{\sigma}\right\}. \tag{3.129}$$

Für $RT < \sigma < E_{a,max}$ erhält man

$$\langle \nu \rangle = \nu_0 \exp\left\{-\frac{E_{a,max}}{\sigma}\right\}. \tag{3.130}$$

Weiterhin besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Entropie S und der Dispersion σ des Systems

$$\sigma = \sigma_r \exp\left\{\frac{2(S - S_r)}{ZR}\right\} \tag{3.131}$$

mit σ_r der Dispersion eines Referenzzustandes mit der Entropie S_r und der Entartung des Systems $Z/2$ (Anzahl der Richtungen in die sich ein Partikel aus der Zelle bewegen kann, jeder Kanal kann in zwei Richtungen benutzt werden). Rein intuitiv betrachtet, sollte Z in Beziehung zur mittleren Koordination des Netzwerkes stehen. Die mittlere Sprungfrequenz hängt nun über σ von der Entropie S ab, und man erhält durch Kombination von (3.131) und (3.130)

$$\langle\nu\rangle = \nu_0 \exp\left\{-\frac{E_{a,max}}{\sigma_r}\exp\left(-\frac{2(S-S_r)}{ZR}\right)\right\}. \tag{3.132}$$

Mittels der Annahme (i), dass die Viskosität η umgekehrt proportional zur mittleren Sprungrate $\langle\nu\rangle$ ist, erhält man

$$\langle\eta\rangle = \eta_0 \exp\left\{\frac{E_{a,max}}{\sigma_r}\exp\left(-\frac{2(S-S_r)}{ZR}\right)\right\}. \tag{3.133}$$

Mit dieser Beziehung besteht nun die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Viskosität η von den verschiedenen Parametern wie der Temperatur T, Druck P bzw. der chemischen Zusammensetzung X zu bestimmen, wenn die entsprechende Entropieabhängigkeit $S = S(T, P, X)$ vorliegt. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ist es zweckmäßig als Referenzzustand die Glasübergangstemperatur $T_r = T_g$ zu wählen, bei der die Viskosität $\eta_{T_g} = 10^{12,3} Pas$ beträgt. Der Zusammenhang zwischen der Entropie S und der Wärmekapazität C_P oberhalb von T_g wird folgendermaßen angenommen:

$$S = S_g + C_p \ln\frac{T}{T_g}, \tag{3.134}$$

also einem konstanten C_p oberhalb T_g, was dem Ansatz $\Delta C_P = const$ in der AG-Gleichung (3.105) entspricht, der eben auf die VFT-Gleichung führt. Durch Kombination der Gleichungen (3.130), (3.131) und (3.134) ergibt sich $\eta(T)$ zu

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\varepsilon\left(\frac{T_g}{T}\right)^\alpha\right\} = \eta_0 \exp\left\{\left(\frac{\vartheta}{T}\right)^\alpha\right\} \tag{3.135}$$

mit

$$\varepsilon = \frac{E_{max}}{\sigma_g}, \quad \vartheta = T_g\varepsilon^{1/\alpha}, \quad \alpha = \frac{2C_p}{ZR}. \tag{3.136}$$

Ein Vergleich von Gleichung (3.135) und (3.88) zeigt, dass ε als eine dimensionslose Aktivierungsenergie bei der Glastransformationstemperatur $T = T_g$ aufgefasst werden kann. Damit ergibt sich für ε

$$\varepsilon = 2,303(12,3 - \log\eta_0) \approx 31. \tag{3.137}$$

mit

$$\log\eta_0 = \log G_\infty - \log\nu_0 \approx 0 \tag{3.138}$$

und die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie kann ausgedrückt werden durch

$$\frac{E_a(T)}{RT} = \varepsilon\left(\frac{T_g}{T}\right)^\alpha = \left(\frac{\vartheta}{T}\right)^\alpha, \tag{3.139}$$

$$E_a(T) = \frac{R\varepsilon T_g^\alpha}{T^{\alpha-1}} = \frac{R\vartheta^\alpha}{T^{\alpha-1}}. \tag{3.140}$$

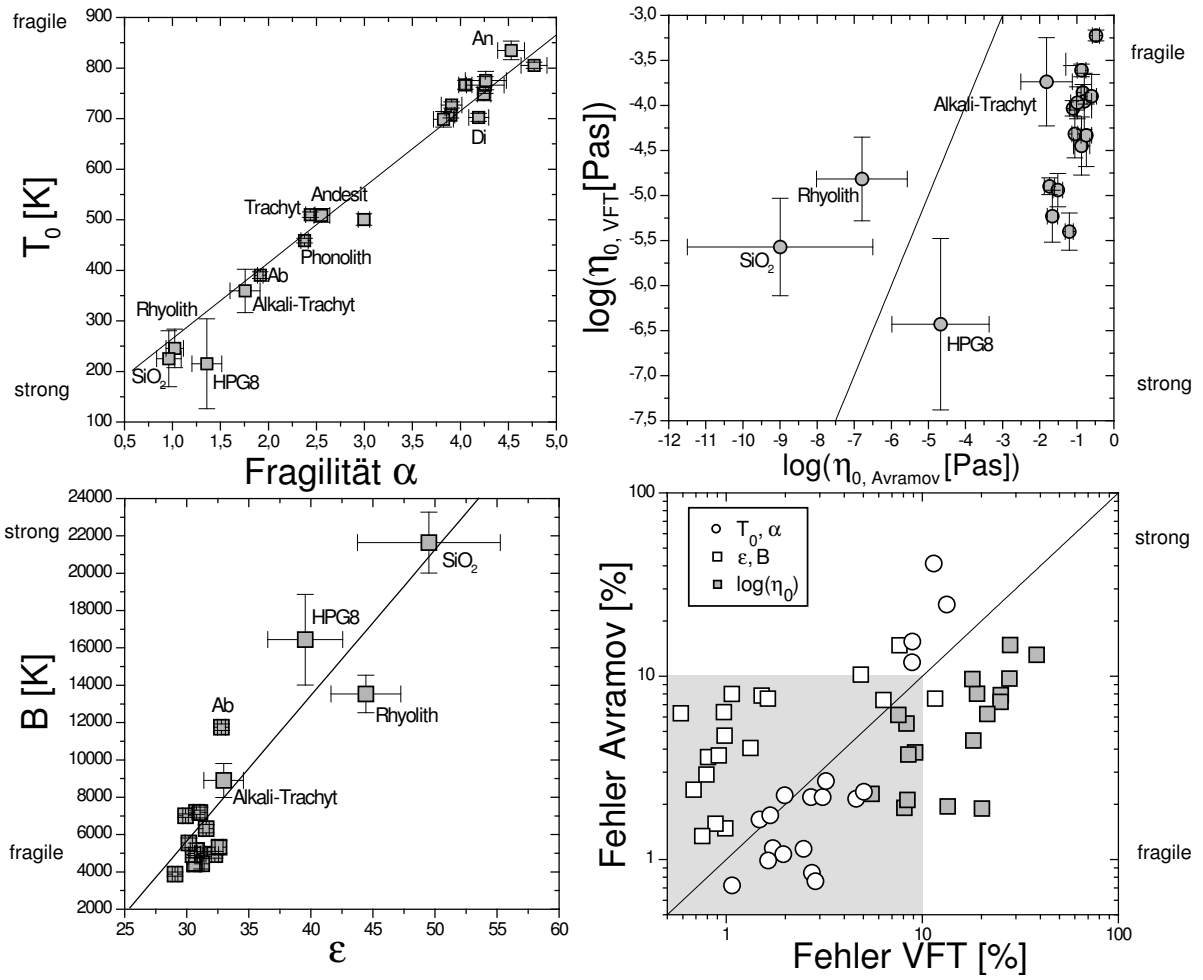


Abbildung 3.20: Vergleich der Anpassung mit der VFT-Gleichung 3.106 und dem Modell von AVRAMOV und MILCHEV (1988) 3.135 (Daten aus Tab. 11.1 im Anhang).

In Abb. 3.20 sind die Ergebnisse aus der Parametrisierung verschiedener silikatischer Schmelzen aus 3.14 mittels der meist benutzten VFT- und der Avramovgleichung gegenübergestellt. Beide Modelle weisen bei langen/starken Schmelzen wesentlich höhere Fehler der Anpassung auf als bei kurzen/fragilen Schmelzen. Das Modell von Avramov hat bezüglich des Vorfaktors einen Fehler von bis zu 38% bei der Alkali-Trachyt-Probe. Robuste Parameter sind der Fragilitätsparameter α und die verallgemeinerte Aktivierungsenergie ε. Die Fehler im Vorfaktor der VFT-Anpassung sind fast um die Hälfte geringer. Im VFT-Modell ist die Fehlerquelle die „Kauzmann"-Temperatur T_0 mit bis zu 41% bei der $HPG8$-Schmelze.

Bezüglich der einzelnen Parameter in den beiden Modellen besteht eine direkte Proportionalität:

$$\alpha \propto T_0, \tag{3.141}$$

$$\varepsilon \propto B. \tag{3.142}$$

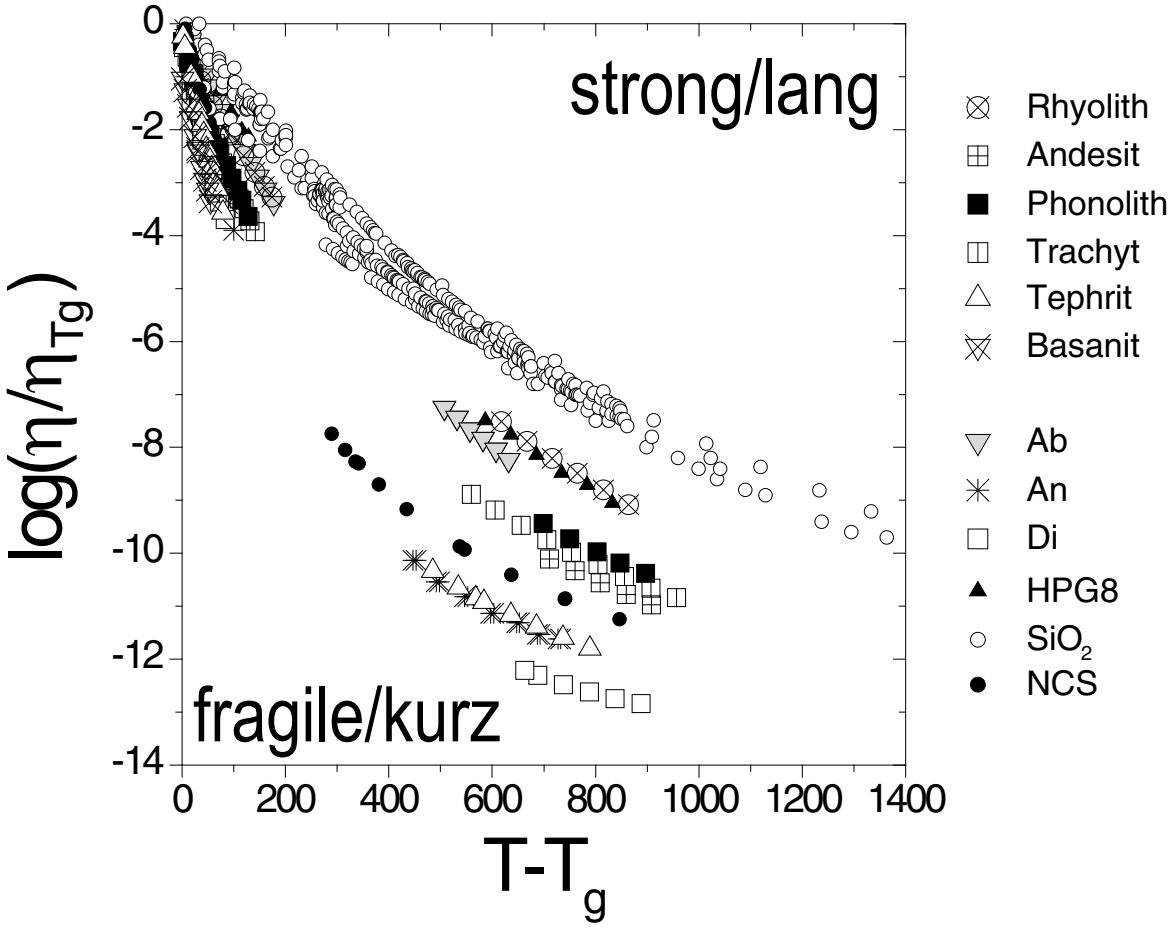


Abbildung 3.21: WLF-Diagram für die Schmelzen aus Abb. 3.14 und einer $HPG8$-Schmelze aus Hess et al. (1996a). Normierte Viskosität $\log(\eta/\eta_{T_g})$ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $T - T_g$.

Williams-Landel-Ferry Gleichung (WLF): Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von anorganischen Gläsern und Polymeren kann ebenfalls ausgedrückt werden durch die empirische WLF-Gleichung (Williams et al. (1955)):

$$\log\left\{\frac{\eta}{\eta_{T_g}}\right\} = -\frac{A(T-T_g)}{B+T-T_g} \tag{3.143}$$

mit der Viskosität η_{T_g} bei $T = T_g$ also $\log(\eta_{T_g}[Pas]) = 12,3$ und den universellen Stoffunabhängigen Konstanten $A = 17,44$ und $B = 51,6K$ (Taniguchi (1995), Philoppoff (1965))

$$A = \frac{f_g}{2,3}, \quad B = \frac{f_g}{\Delta\alpha}, \tag{3.144}$$

dem relativen freien Volumen $f_g = T_g(V - V_f)/V_f$ bei T_g, dem Koeffizient des freien Volumens V_f und dem Sprung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha =$

$\alpha_{T,Schmelze} - \alpha_{T,Glas}$ bei T_g verknüpft mit dem Anstieg des Volumens, also

$$\log \eta = 12,3 - \frac{A(T - T_g)}{B + T - T_g}. \tag{3.145}$$

Häufig kann jedoch eine Stoffabhängigkeit von A und B beobachtet werden, die jedoch für A geringer ist als für B (NEMILOV (1995b)). COHEN und TURNBULL (1959) leiten die WLF-Gleichung aus der Theorie des „freien Volumens“ im Glasübergangsbereich ab. Die Basis der phänomenologische Theorie des „freien Volumens“ ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um eine „Leerstelle“ zu bilden. Hierbei versteht man unter dem freien Volumen V_f den Volumenzuwachs der Schmelze, der über den extrapolierten Wert des Festkörpervolumens bei der betreffenden Temperatur hinausgeht. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g beruht die Volumenausdehnung auf der zunehmenden Anharmonizität von Gitterschwingungen. Das für Platzwechselvorgänge erforderliche Volumen V_f ist praktisch nicht verfügbar, und viskoses Fließen findet innerhalb der aufgewandten Beobachtungszeit nicht statt. Oberhalb T_g liegt ein wachsender Anteil des freien Volumens vor, der in der Schmelze „Leerstellen“ mit einem für die Fließeinheiten erforderliches Mindestvolumen $V^\star$ bildet. Das statistische Auftreten einer Leerstelle mit der Frequenz (γ' Überlappungsfaktor)

$$\nu = \exp\left\{-\frac{\gamma' V^\star}{V_f}\right\} \tag{3.146}$$

in der unmittelbaren Umgebung eines durch seine nächsten Nachbarn festgelegten Teilchens ist erst im Bereich T_g mit einer nennenswerten Wahrscheinlichkeit zu erwarten (FELTZ (1983)). Das Teilchen kann näherungsweise mit der gaskinetischen Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \tag{3.147}$$

aus seinem Käfig entweichen. Mittels der Stokes-Einstein-Gleichung (2.21) einem Geometriefaktor $g \approx 1/6$, der Masse m der Fließeinheiten, der Sprunglänge λ, die meist dem mittleren Teilchendurchmesser gleichgesetzt werden kann, erhält man aus $D = g\lambda v\nu$

$$\eta = \frac{\sqrt{3mk_B T}}{3\pi\lambda^2} \exp\left\{\frac{\gamma' V^\star}{V_f}\right\}. \tag{3.148}$$

V_f ergibt sich aus dem Volumen der Schmelze V und dem extrapolierten Volumen des Festkörpers V_F mit $V_f = V - V_F = V_0 3\Delta\alpha(T - T_\infty)$ (FELTZ (1983)). Damit erhält man die Transformation zur VFT-Gleichung (3.106)

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{B}{T - T_\infty}\right\}. \tag{3.149}$$

mit

$$\eta_0 = \frac{2\sqrt{3mkT}}{3\pi\lambda^2}, \quad B = \frac{\gamma' V^\star}{V_0 3\Delta\alpha}. \tag{3.150}$$

Die Äquivalenz zwischen VFT und WLF-Gleichung ergibt sich also lediglich im Grenzfall der Stokes-Einstein-Gleichung (vgl. Abschnitt 2.3).

Anmerkung: Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit existieren noch eine Reihe weiterer Modell, die in Gutzow und Schmelzer (1995) zusammengefasst sind.

3.4.2 Vergleich natürlicher Schmelzsysteme

Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität in einem weiten Bereich $\approx 10^{-1} Pas$ bis $\approx 10^{14} Pas$ natürlicher Schmelzsysteme gibt es zahlreiche Arbeiten (vgl. 3.14, Webb und Knoche (1996), Hess (1996), Giordano (2002)). Für natürliche Syste-

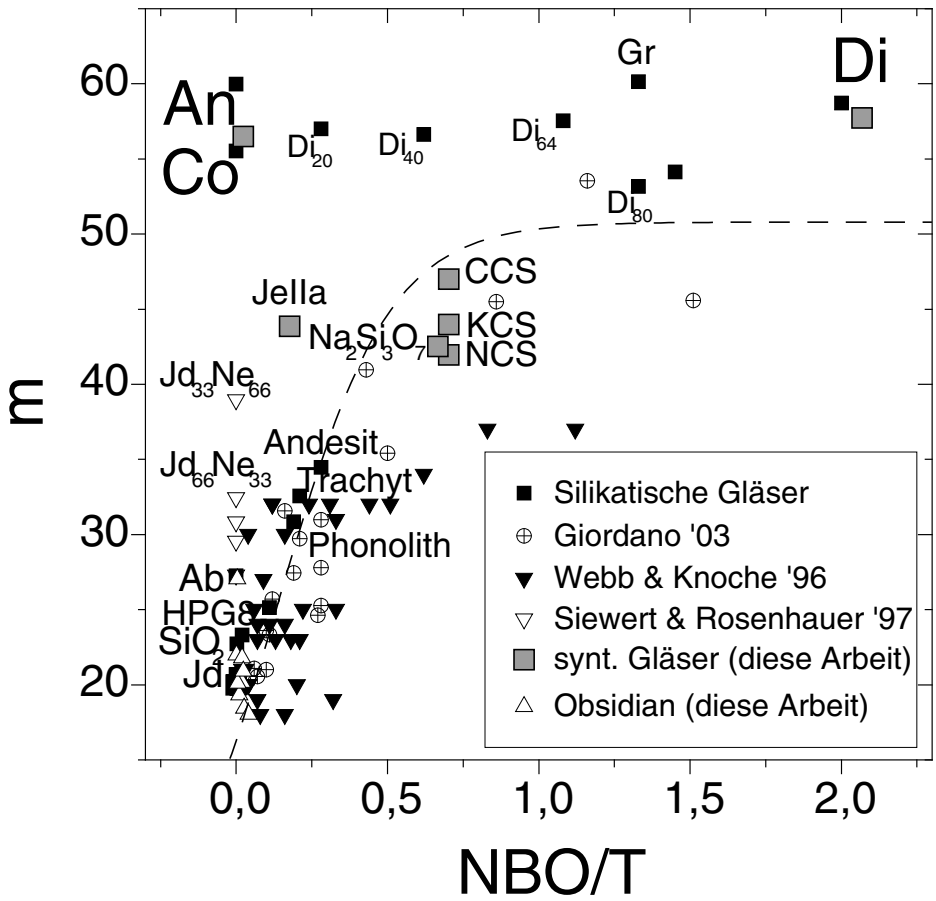


Abbildung 3.22: Fragilität m in Abhängigkeit von NBO/T für verschiedene natürliche und synthetische silikatische Schmelzen (Quellen werden im Text gegeben; Schmelzen aus dieser Arbeit werden in Abschnitt 4 beschreiben). Eingezeichnete Linie ist nach der empirischen Beziehung zwischen NBO/T und der kinetischen Fragilität $F = T_g/T_0$ von Giordano (2002) mit $m = 16/(1 - T_g/T_0)$ berechnet.

me nimmt die Fragilität m systematisch mit dem Polymerisationsgrad NBO/T ab. Die Schmelzen der ternären Systeme $Di-An$, $Di-Co$, $Ne-Ab$ folgen nicht diesem Trend. Die Fragilität ist nicht Abhängig von NBO/T. Der Grund scheint in der strukturellen „Ordnung“ der synthetischen Schmelzen zu liegen, wohingegen in den natürlichen Schmelzen durch die Vielzahl der Komponenten eine Koexistenz verschiedener struktureller Gruppen besteht und so der Polymerisationsgrad NBO/T ein Maß der Schmelzstruktur ist

und damit die physikalischen Eigenschaften bestimmt.

3.4.3 Fragilität

Mit der Definition der Fragilität nach Gleichung (3.89) erhält man für die Arrhenius-Gleichung (3.88)

$$m_{Arr} = \frac{E_a}{2.303RT_g}, \tag{3.151}$$

für die VFT-Gleichung (3.92)

$$m_{VFT} = \frac{E_a^\star T_g}{2.303R(T_g - T_0)^2}, \tag{3.152}$$

für die Adam-Gibbs-Gleichung (3.98)

$$m_{AG} = \frac{B}{2.303S_c(T_g)T_g}, \tag{3.153}$$

für die Avramov-Gleichung (3.135)

$$m_{Avr} = \frac{\alpha\varepsilon}{2.303}. \tag{3.154}$$

Mit (3.151)-(3.154) kann für das jeweilige Modell bzw. die entsprechende Fragilität der Gläser eine scheinbare Aktivierungsenergie E'_{T_g} an der Stelle T_g berechnet werden:

$$E'_{T_g,j} = 2.303m_jRT_g, \tag{3.155}$$

daraus folgt auch, dass mit der Aktivierungsenergie bei T_g aus dem Arrheniusansatz und der Glasübergangstemperatur die Viskosität bei Annahme eines konstanten Vorfaktors $\log\eta_0 = -4,5$ berechnet werden kann (vgl. BÖHMER ET AL. (1993)):

$$\log\eta = -4.5 + \frac{16 + 590\cdot\frac{T_g}{T}}{\frac{E_a}{RT_g2.303} - \left(\frac{E_a}{RT_g2.303} - 16\right)\frac{T_g}{T}}. \tag{3.156}$$

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung ist das Master-Diagramm (vgl. HESS ET AL. (1996a), HESS ET AL. (1996b), ROESLER ET AL. (1996)). Hierbei wird im ersten Schritt ein modifiziertes Angell-Diagramm erstellt, wobei $\frac{T_g}{T}$ durch $\frac{T_g}{T} - 1$ ersetzt wird. Danach erfolgt eine Skalierung mit:

$$z = \left(\frac{T_g}{T} - 1\right)\frac{T_x}{T_x - T_g}, \tag{3.157}$$

wobei die Temperatur T_x für jede Schmelze spezifisch ist (Abb. 3.23) und mit der kritischen Temperatur T_c, die die MCT prophezeiht, assoziiert wird (PFEIFFER (1998)). Für den Bereich um die Glasübergangstemperatur T_g besteht eine empirische Beziehung zur Fragilität mit:

$$0,079m = \frac{T_x}{T_x - T_g}. \tag{3.158}$$

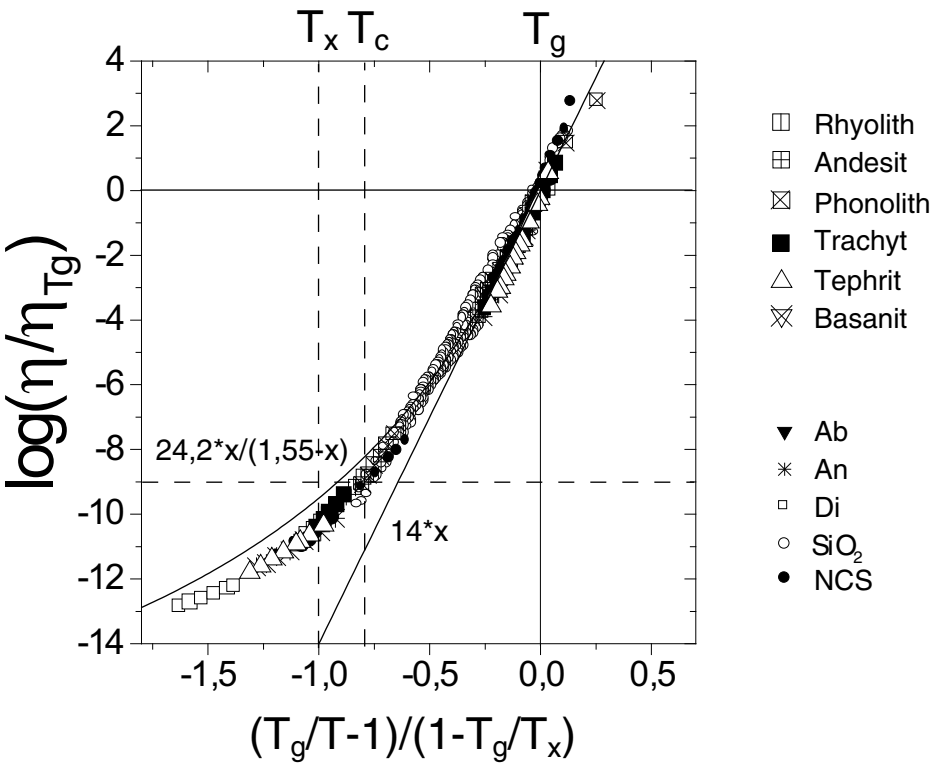


Abbildung 3.23: Master-Diagramm nach Roesler et al. (1996) für die Schmelzen aus Abb. 3.14.

3.5 Berechnung der Relaxationszeit multikomponenter Schmelzen

Die Viskosität natürlicher Schmelzen unter konstanten P, T-Bedingungen wird durch verschiedene Faktoren[10] bestimmt:

- Chemische Zusammensetzung X
- Gelöste Volatile Φ_V: H_2O, CO_2, SO_2, F^-, Cl, u.a
- Blasen- und Kristallgehalte $\Phi_{B,K}$

Zur Berechnung der Viskosität verschiedener silikatischer Schmelzen aus der chemischen Zusammensetzung existieren unterschiedliche empirische Methoden. Da die Viskosität die wichtigste Größe bei der Herstellung und Verarbeitung von Gläsern ist, wurden synthetische glastechnisch relevante Schmelzsysteme intensiv untersucht und eine Vielzahl von empirischen Modellen zur Berechnung der Eigenschaften der Schmelzen entwickelt. Diese Modelle lassen sich jedoch nur in begrenztem Maße auf die natürlichen Schmelzen anwenden, da die chemischen Zusammensetzungen der natürlichen Systeme meist außerhalb der Gültigkeitsgrenzen der Modelle liegen. Speziell die hohen Al_2O_3- und

[10]Bei der Eruptionstemperatur führt die Erhöhung des Kristallgehaltes um $\approx 30 Vol.\%$ bzw. die Verringerung des Wassergehaltes um $\approx 0.1 Masse\%$ oder die Verringerung der Temperatur um $\approx 30K$ zu einem identischen Anstieg der Viskosität (vgl. Giordano (2002)).

Fe_mO_n-Gehalte sind mit den Modellen nicht erfassbar. Im Vergleich dazu existieren für die Berechnung der Viskositäten natürlicher Systeme relativ wenige Modelle. Außerdem ist die Gültigkeit auf bestimmte Temperaturbereiche beschränkt, da die Viskositätsmessungen auch immer in beschränkten Temperaturbereichen durchgeführt werden. In diesem Abschnitt werden verschiedene geowissenschaftlich relevante Berechnungsvorschriften vorgestellt.

3.5.1 Trockene Schmelzen

Methode von Bottinga und Weill (1972) (BW): Die Viskosität η wird hierbei für jeweils konstante Temperaturen aus der chemischen Zusammensetzung berechnet:

$$\ln \eta(T) = \sum_{i=1}^{n} c_i a_i(T), \tag{3.159}$$

mit dem molaren Anteil c_i der $i - ten$ Komponente und einer entsprechenden temperaturabhängigen Konstante a_i (BOTTINGA und WEILL (1972)). Es ist bei dieser Methode nicht möglich, den Wassergehalt sowie einen Aluminiumüberschuss zu berücksichtigen.

Methode von Shaw (1972) (SW): Basis der Methode ist die Arrheniusgleichung (3.88). Durch Einführung der Terme

$$E_a = 10^4 E_a^\star R, \qquad \ln \eta_0 = a_\eta - a_T E_a^\star \tag{3.160}$$

erhält man

$$\ln \eta = E_a^\star (\frac{10^4}{T} - a_T) + a_\eta, \tag{3.161}$$

mit den Konstanten $a_T = 1.5$ und $a_\eta = -6.4$. Die scheinbare Aktivierungsenergie $E_a^\star$ kann aus der chemischen Zusammensetzung incl. Wasser berechnet werden:

$$E_a^\star = \frac{c_{SiO_2}}{1 - c_{SiO_2}} \sum_{i=1}^{n} c_i E_i^\circ. \tag{3.162}$$

c_i ist wiederum der molare Anteil der $i - ten$ Komponente, E_i° ist die extrapolierte scheinbare Aktivierungsenergie des i-ten SiO_2-Systems bei $c_{SiO_2} = 1$ (SHAW (1972)). Von GOTO ET AL. (1997) wurde die SW-Methode modifiziert, um die Rolle des Überschussaluminiums $AlO_2^\star$ als Netzwerkwandler zu berücksichtigen. Hierbei wird für die Berechnung der scheinbaren Aktivierungsenergie $E_a^\star$ Gleichung (3.162) umgeschrieben:

$$E_a^\star = \frac{c_{SiO_2}}{1 - c_{SiO_2}} \left(\sum_{i=1}^{n} c_i E_i^\circ + c_{AlO_2^\star} E_{AlO_2^\star}^\circ \right) \tag{3.163}$$

mit $E_{AlO_2^\star}^\circ$ für $E_i^\circ(AlO_2^\star)$.

Persikov (1991) entwickelt ein Modell zur Berechnung der Viskosität magmatischer Schmelzen in einem eingeschränkten Viskositätsbereich $10^{-4.5} Pas < \eta < 10^6 Pas$. Der

Vorfaktor $\eta_0 = \lim_{T\to\infty} \eta(T) = 10^{4.5} Pas$ wird als Konstante unabhängig von der chemischen Zusammensetzung angenommen. Damit reduziert sich die Beschreibung der Viskosität auf die Bestimmung der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a von der chemischen Zusammensetzung. Zur Beschreibung der chemischen Zusammensetzung (incl. Wasser) wird das Verhältnis NBO/T benutzt und zwischen bestimmten NBO/T-Werten die Aktivierungsenergie linear interpoliert.

Das Modell von Giordano (2002) basiert auf einer empirischen Gleichung[11]

$$\log \eta = c_1 + \frac{c_2 c_3}{c_3 + SM}, \tag{3.164}$$

mit den temperaturabhängigen Funktionen $c_1(T), c_2(T), c_3(T)$ zur Beschreibung von $\eta(T)$ magmatischer Schmelzen über einen weiten Viskositätsbereich: $10^{-1.5} Pas < \eta < 10^{13} Pas$. Grundlage dieses Modells ist die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mit einem einzigen Parameter: "structure modifier"

$$SM = CaO + MgO + MnO + 0.5FeO_T + Na_2O + K_2O \tag{3.165}$$

Methode von Priven (2001): Die Berechnung der Viskosität beruht im wesentlichen auf der Einteilung der Schmelze in zwei Typen struktureller Gruppen. Die erste Gruppe bildet der $SiO_{n/2}(OR)_{4-n}$-Tetraeder, mit der Anzahl der Brücken $n = 2...4$. Die zweite Gruppe sind so genannte Fragmente der Tetraeder, die im Falle von $SiO_{n/2}(OR)_{4-n}$ mit $[Si_{1/4}O_{1/2}]$ bezeichnet werden. Im Anhang 9.3 wird am Beispiel des Systems $Alk_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2$ das prinzipielle Vorgehen zur Berechnung der Viskosität beschrieben. Der Algorithmus ist in dem SciGlass Informationssystem (Mazurin (1997)) implementiert (die detaillierte Beschreibung des Algorithmus würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen). Es ist möglich, die Viskosität für multikomponente Schmelzen incl. Al_2O_3 und Fe_mO_n zu berechnen.

3.5.2 Die Rolle der Volatile

In den magmatischen Schmelzen können beträchtliche Mengen an volatilen Komponenten gelöst sein. Dominierende Fluidkomponente in terrestrischen Magmen ist H_2O. Bis zu 8 Masse% gelöstes H_2O wurden in Glaseinschlüssen von hochdifferenzierte Magmen gefunden. Die zweithäufigste volatile Komponente ist CO_2. In der Natur sind in der Regel keine reinen sondern gemischte Volatile vorhanden (System C-H-O-S-F). Entgasungsprozesse von den ursprünglich in den Schmelzen gelösten Volatilen während des Magmenaufstiegs haben einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf vulkanischer Eruptionen (Mysen (1988), Tegge-Schüring (2003)).

3.5.2.1 Einbau und Transport von Wasser in Silikatgläsern

Wasser kann in silikatischen Systemen in Form physikalischer Lösung als molekulares Wasser und als chemisch gelöstes in OH^--Gruppen dissoziiertes Wasser vorliegen. Durch

[11] Die experimentell gewonnenen Daten werden mit einer VFT-Gleichung (3.92) parametrisiert und dann für konstante Temperaturen angepasst

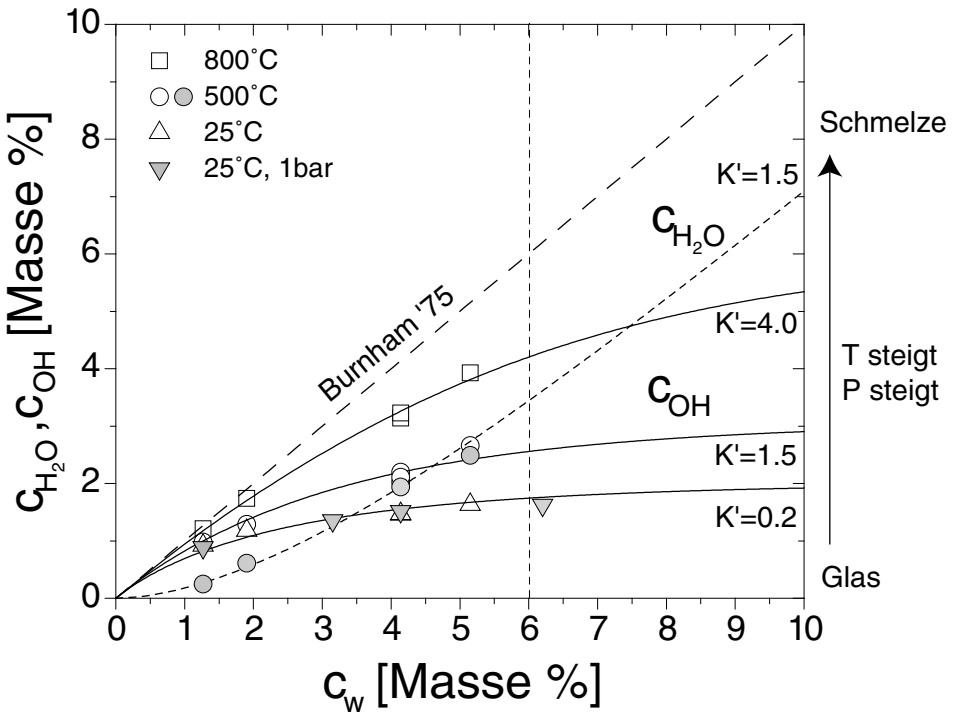


Abbildung 3.24: Anteile physikalisch gelösten, molekularen Wassers c_{H_2O} und chemisch gelöster OH-Gruppen c_{OH} eines haplogranitischen Glases in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration gebundenen Wassers und der Temperatur berechnet mit $c_{OH}^2 = \frac{K'(T)\cdot 10^{-4} c_{H_2O}(1-c_{H_2O})}{1+30c_{H_2O}}$ (NIR-Spektroskopie Daten aus NOWAK (1995)).

die Bildung von Trennstellensauerstoffen (GABER (1999), DOREMUS (2000), BEHRENS (2001), DOREMUS (2002), Abb. 3.24):

$$\equiv Si - O - Si \equiv +(H^+ + OH^-) \rightleftharpoons 2 \equiv Si - OH, \tag{3.166}$$

$$(-O - +H_2O \rightleftharpoons 2OH), \tag{3.167}$$

$$\equiv Si - O^-[R^+] + (H^+ + OH^-) \rightleftharpoons \equiv Si - OH + (R^+ + OH^-)^{\nearrow} \tag{3.168}$$

durch das chemisch gelöste Wasser, werden die physikalischen Eigenschaften sehr stark verändert. Die Reaktion (3.167) kann mit der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante

$$K(T) = \frac{[OH]^2}{[H_2O][-O-]} \equiv \frac{c_{OH}^2}{c_{H_2O}c_{-O-}} \tag{3.169}$$

mit den Konzentrationen c_i beschrieben werden (STOLPER (1982), STOLPER (1989), MCMILLAN (1994)). DEUBENER ET AL. (2003) ersetzen K durch eine von der Konzentration an molekularem Wasser c_{H_2O} abhängige Gleichgewichtskonstante K'

$$K'(T) = \frac{K(T)}{1 + S \cdot c_{H_2O}} = \frac{c_{OH}^2}{c_{H_2O}c_{-O-}}. \tag{3.170}$$

Der Parameter S beschreibt die scheinbare Sättigung an c_{OH}. Weiterhin wird $c_{-O-} = 1 - c_{H_2O}$ gesetzt. NOWAK (1995) sowie NOWAK und BEHRENS (1995) untersuchen die

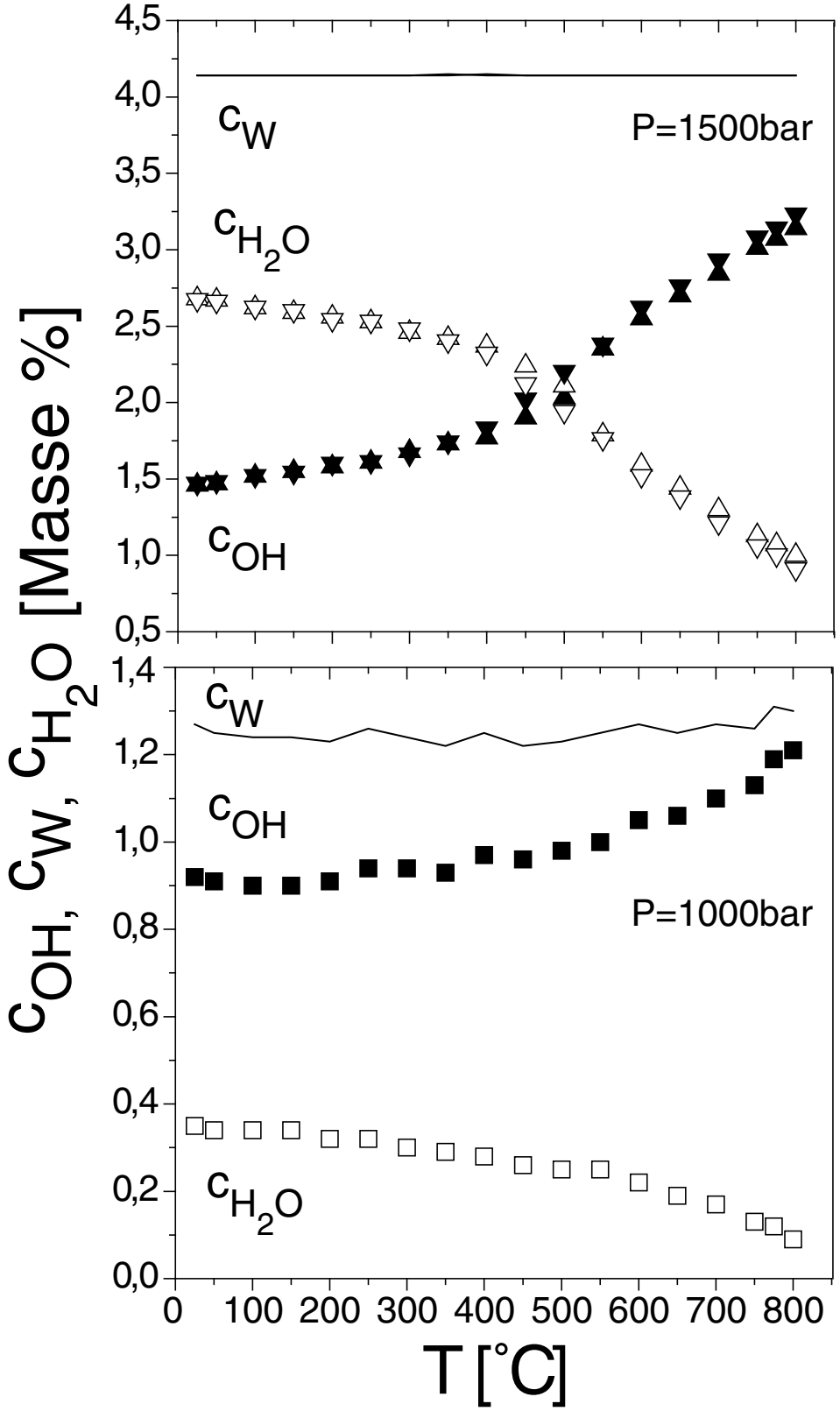


Abbildung 3.25: Konzentrationen an OH-Gruppen und an molekularem Wasser eines haplogranitischen Glases in Abhängigkeit von der Temperatur (IR-Moden bei $5234cm^{-1}$ und $4500cm^{-1}$). Die jeweiligen Wasserspezieskonzentrationen sind auf (oben) 4.14 Masse%, (unten) 1.27 Masse% Gesamtwassergehalt normiert (Daten aus Nowak (1995)).

Temperaturabhängigkeit der Wasser Spezifikation (Abb. 3.24, 3.25). DOREMUS (2000) folgert aus den Messungen von SOWERBY und KEPPLER (1999), dass die Gleichgewichtskonstante und die Anzahl der „reactive sites“ unterhalb T_g unabhängig von der Temperatur sind und oberhalb T_g stark ansteigen also die Konzentration c_{OH} steigt (vgl. Abb. 3.25). Das bedeutet jedoch, dass oberhalb T_g die Relaxationszeit $\tau(T, c_{OH}(T))$ der unterkühlten Schmelze für eine vorgegebene Wasserkonzentration (unter der Bedingungen, dass keine Entgasung eintritt) mit steigender Temperatur stärker fällt als man für konstantes c_{OH} erwarten würde. Bei der Berechnung (bzw. bei der Entwicklung von Modellen zur Berechnung der Viskosität) der Relaxationszeit in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Glasübergangsbereich muss diese Tatsache berücksichtigt werden.

Der Vernetzungsgrad des Glases bzw. der unterkühlten Schmelze nimmt mit steigendem Wassergehalt ab. Der Anteil des gelösten Wassers ist abhängig von der Glasstruktur, der chemischen Zusammensetzung sowie von Druck und Temperatur.

Es wird davon ausgegangen, dass bei geringen Wassergehalten überwiegend chemische Lösung vorliegt (GABER (1999), Abb. 3.24). Eine Übersicht von Modellen zum Einbau von Wasser in silikatischen Gläsern (und Schmelzen) gibt GABER (1999). ZOTOV und KEPPLER (1998) untersuchen den Einfluss des Wassergehaltes (0-10Masse%) auf die Struktur eines $Na_2Si_4O_9$-Glases mittels einer Kombination aus Raman, IR, und NMR Messungen und zeigen, dass die Reaktion (3.166) bevorzugt abläuft und lediglich bei hohen Wassergehalten ab ca. 6Masse% auch Reaktion (3.168).

BEHRENS und NOWAK (1997) geben fünf Möglichkeiten des Wassertransportes in silikatischen Gläsern und Schmelzen an:

(**i**) gekoppelte Bewegung von H^+ und OH^-;

(**ii**) parallele Diffusion von OH^- und Alkali-Kationen bzw. Interdiffusion von H^+ bzw. H_3O^+ und OH^-;

(**iii**) Diffusion von OH-Gruppen, die an tetraedrisch koordinierte Kationen gebunden sind;

(**iv**) direkte Platzwechselprozesse von H_2O-Molekülen ohne Interaktion mit dem silikatischen Netzwerk;

(**v**) Reaktion von H_2O-Molekülen mit brückenbildenden Sauerstoffen unter Bildung von Paaren an OH-Gruppen. Nach der Rekombination bilden sich H_2O-Moleküle, die wiederum mit brückenbildenden Sauerstoffen reagieren können.

Häufig wird jedoch der „Gesamt”-Diffusionskoeffizient D_W zur Charakterisierung der Mobilität des Wassers angegeben. Die Temperaturabhängigkeit von D_W kann mit einer Arrheniusgleichung beschrieben werden:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3.171}$$

Hierbei hat sich gezeigt, dass mit steigendem Wassergehalt die Wasserbeweglichkeit und die Beweglichkeit verschiedener Kationen (z.B. Si, Zr, REEs) ansteigt (WATSON (1994)) als direkte Konsequenz der Depolymerisation des Netzwerkes.

3.5.2.2 Relaxationszeit und Wassergehalt

Es existieren eine Vielzahl empirischer Modelle zur Berechnung der Viskosität silikatischer Schmelzen als Funktion des Wassergehaltes: Shaw (1972), Persikov (1991), Baker (1996), Hess (1996), Hess und Dingwell (1996) Schulze et al. (1996), Goto et al. (1997), Schulze (2000), Whittington et al. (2001), Giordano (2002), Deubener et al. (2003) und Giordano und Dingwell (2003). Meist konzentrieren sich die Arbeiten auf ein bestimmtes System oder sind angelehnt an Viskositätsmessungen in bestimmten Temperaturbereichen. Da Volatile bei einer Viskosität von $\approx 10^7 Pas$ aus der Schmelze abgegeben werden (vgl. Abschnitt 4), spielt der Einfluss der Volatile auf die Relaxationszeit bzw. Viskosität im Bereich des Glasübergangs die entscheidende Rolle. In diese Richtung zielt der Ansatz von Deubener et al. (2003), also der Berechnung der Glasübergangstemperatur als Funktion des Wassergehaltes. Da das Modell von Hess et al. (1996a) an einer großen Anzahl rhyolitischer Gläser getestet (Stevenson et al. (1998)) und von Giordano (2002) bzw. Giordano und Dingwell (2003) für verschiedene synthetische Schmelzen natürlicher Zusammensetzung weiterentwickelt wurde, werden die Relaxationszeiten der Obsidiane auf der Grundlage des Modells von Hess et al. (1996a) und Giordano (2002) in Abhängigkeit vom Wassergehalt berechnet.

Die Basis des Modells stellt die VFT-Gleichung (3.106) dar, wobei eine Abhängigkeit der VFT-Parameter η_0, $B = 2,303B'$ und T_∞ vom Wassergehalt c_w (in Masse%) angenommen wird:

$$\log(\eta_0[Pas]) = a_{1,1} + a_{1,2}\ln(c_w), \tag{3.172}$$

$$B'(c_w) = a_{2,1} + a_{2,2}\ln(c_w), \tag{3.173}$$

$$T_\infty(c_w) = a_{3,1} + a_{3,2}\ln(c_w). \tag{3.174}$$

Die Parameter $(a_{i,j})$ sind spezifisch für eine Stoffklasse. Für peraluminöse und metaluminöse Obsidiane können die Werte (Stevenson et al. (1998)):

$$(a_{i,j}) = \begin{pmatrix} -6,6955 & -0,1056 \\ 15864 & -623,5 \\ 3,93 & -63,34 \end{pmatrix} \tag{3.175}$$

benutzt werden.

3.5.3 Die Rolle des Redoxzustandes von Eisen

Die Struktur und Dynamik silikatischer Schmelzen und im speziellen natürlicher Schmelzen sowie der korrespondierenden Gläser wird durch den Eisengehalt sehr stark geprägt. Das gilt insbesondere für geowissenschaftliche und technologisch bedeutsame Eigenschaften wie die Viskosität und damit die Glasübergangstemperatur T_g, die Elastizität und Viskoelastizität sowie das Kristallisationsverhalten. Eine gesonderte Rolle spielt Eisen, da Fe^{3+} als Netzwerkbildner und -wandler in Abhängigkeit vom $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnis sowie der chemischen Zusammensetzung und in Form von Fe^{2+} als Netzwerkwandler auftreten kann. Damit bestimmt das Redoxgleichgewicht von Eisen ($Fe^{3+}/\sum Fe$) mit den Grad der Polymerisation (Abb. 3.26).

Aus diesem Grund existieren eine Vielzahl von Untersuchungen (nasschemisch und spektroskopisch: Raman, NMR, XANES, Lumineszens, EPR, Mössbauer Spektroskopie)

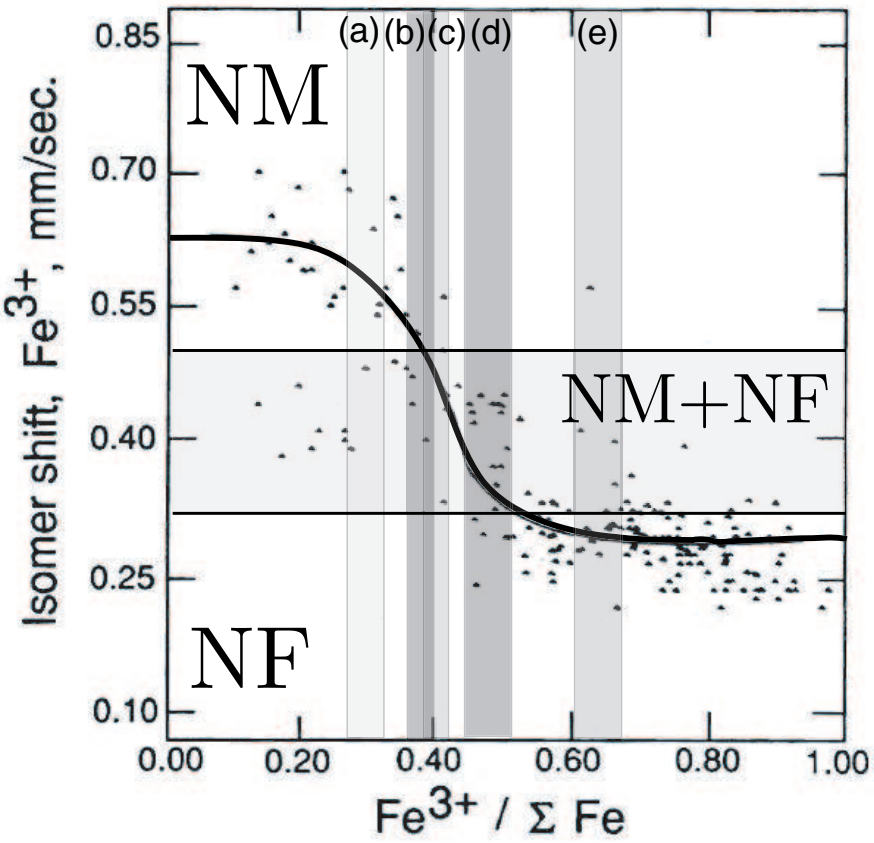


Abbildung 3.26: Isomerieverschiebung (relativ zu α-Eisen) in silikatischen Schmelzen der Systeme Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, CaO-Al_2O_3-SiO_2 und MgO-Al_2O_3-SiO_2 in Abhängigkeit des $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnis (kontrolliert über die Sauerstoff-Fugazität f_{O_2}) mit 5Masse% und 10Masse% Fe_2O_3 Zugabe zu den Ausgangsschmelzen (umgezeichnet nach MYSEN (1991), MYSEN (1987)). Die eingezeichneten Bereiche für bestimmte $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnisse stellen entsprechende natürliche gesteinsbildende Schmelzen dar (a) Basanit, (b) Alkalibasalt, (c) Andesit, (d) Dazit und (e) Rhyolith (vgl. MYSEN (1987))

.

zur Charakterisierung von Eisen in Glas und Schmelze in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Temperatur und Sauerstofffugazität (siehe hierzu den Übersichtsartikel von MYSEN (1991)). Auf der Basis von 57 einfachen Systeme wurde von SACK und CARMICHAEL (1980) und KILINC ET AL. (1983) folgender Zusammenhang aufgestellt:

$$\ln\left(\frac{Fe_2O_3}{FeO}\right) = a_1 \ln f_{O_2} + \frac{a_2}{T} + a_3 + \sum_{j=1}^{n} b_j X_j \tag{3.176}$$

mit den Konstanten a_i, b_j, der absoluten Temperatur T, der Sauerstofffugazität f_{O_2} und der Konzentration X_j des j-ten Oxides. Es zeigt sich ein Anstieg von $\ln\left(\frac{Fe_2O_3}{FeO}\right)$ mit steigendem CaO, Na_2O und K_2O sowie einen Abfall mit steigendem MgO, Al_2O_3 und FeO, wobei das FeO in einer späteren Untersuchung (an anderen Gläsern) den entgegengesetzten Effekt auslöst, was die Sensitivität des $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnis auf die chemische Zusammensetzung also NBO/T eindringlich dokumentiert. MYSEN (1991) schlägt des-

halb eine erweiterte Form vor:

$$\ln\left(\frac{Fe_2O_3}{FeO}\right) = a_1 \ln f_{O_2} + \frac{a_2}{T} + a_3 + a_4 \frac{Al}{Al+Si} + a_5 \frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+}+Si^{4+}} + \sum_{j=1}^{n} b_j (NBO/T)_j \tag{3.177}$$

mit den Koeffizienten a_i, b_j und des NBO/T-Verhältnisses bezüglich des j-ten netzwerkmodifizierenden Oxides (MgO, CaO, Na_2O, FeO).

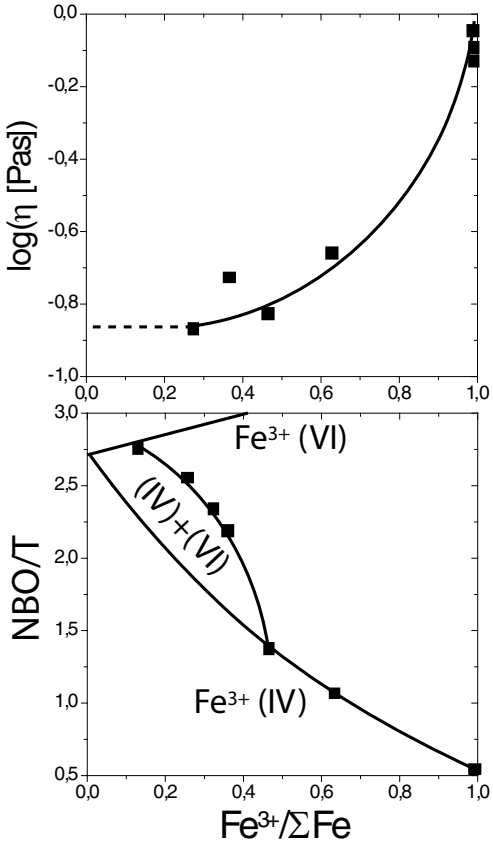


Abbildung 3.27: (oben) Viskosität bei konstanter Temperatur verschiedener Schmelzen im System Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2 mit konstantem $\sum Fe$ (unten) NBO/T in Abhängigkeit vom $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnis (umgezeichnet nach Mysen (1991)).

Auf der Basis von 460 natürlichen und synthetischen Schmelzen werden folgende Konsequenzen gezogen: $Fe^{3+}/\sum Fe$ fällt mit steigendem Ca^{2+}, Na^{+} und Fe^{2+} und steigt mit steigendem Mg^{2+}.

Dingwell und Virgo (1987) untersuchen systematisch den Einfluss des Eisenverhältnisses auf die Viskosität von Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2 Gläsern (Abb. 3.27). Durch die Änderung der Koordination von Fe^{3+} in Abhängigkeit vom $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnis wird der Polymerisationsgrad deutlich geändert und spiegelt sich im Viskositätsverlauf bei konstanter Temperatur wieder (Abb. 3.27). Für ein hohes $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnis nimmt die Viskosität bei konstanter Temperatur drastisch mit fallendem $Fe^{3+}/\sum Fe$ ab. Unterhalb von $Fe^{3+}/\sum Fe \approx 0.5$ bildet sich ein Plateau im Viskositätsverlauf aus. Fe^{3+} tritt nun in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination auf und NBO/T ist relativ stabil, wobei die Bildung von Fe_3O_4-Clustern diskutiert werden. Unterhalb $Fe^{3+}/\sum Fe \approx 0.3$

ist Fe^{3+} überwiegend oktaedrisch koordiniert (vgl. MYSEN (1988)). Das beschriebene

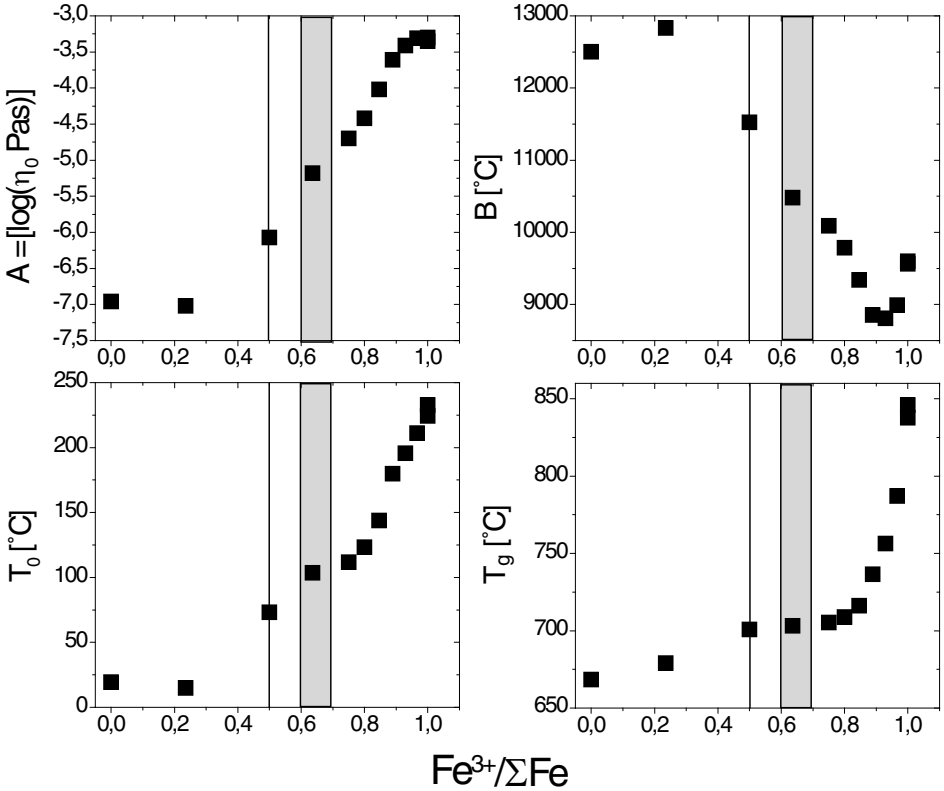


Abbildung 3.28: Abhängigkeit der Parameter $\log(\eta_0), B, T_0$ aus der Anpassung der VTF-Gleichung an die nach der Methode von PRIVEN (2001) berechneten Viskositäten (Zusammensetzung: JAL-Obsidian, wobei $Fe^{3+}/\sum Fe$ systematisch geändert wurde) und der Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit von $Fe^{3+}/\sum Fe$. Eingezeichnet das Verhältnis für rhyolitische Schmelzen nach MYSEN (1987).

Verhalten der Viskosität spiegelt sich ebenfalls im Modell von PRIVEN (2001) wieder, das zusätzlich strukturelle Änderungen bei der Berechnung der Viskosiät in Abhängigkeit von der Temperatur zulässt. Hierzu wurde die chemische Zusammensetzung (wasserfrei) eines Obsidians (JAL siehe Abschnitt 4) als Eingangsgröße zur Berechnung der Viskosität benutzt, wobei systematisch (theoretisch) das $Fe^{3+}/\sum Fe$-Verhältnis variiert wurde. Die berechnete temperaturabhängige Viskosität wurde anschließend mittels der VFT-Gleichung parametrisiert. An den VFT-Parametern entwickelt sich der Sättigungseffekt unterhalb $Fe^{3+}/\sum Fe = 0.5$ (Abb. 3.28). Ebenfalls eingezeichnet der Verlauf der Glasübergangstemperatur, die auch dem allgemeinen Trend folgt. Zu erwähnen ist hierbei das Verhalten der Fragilität, die relativ stabil ist und lediglich um $\pm 3\%$ mit $Fe^{3+}/\sum Fe$ ansteigt.

Der eingezeichnete Bereich für die rhyolitischen Systeme aus der Arbeit von MYSEN (1987) ($\approx$ 367 Proben) legt die Vermutung nahe, dass der Einfluss des $Fe^{3+}/\sum Fe$ auf die Glasübergangstemperatur bei verschiedenen rhyolitischen Obsidianen gering ist. Wird jedoch das $Fe^{3+}/\sum Fe$ in einen Bereich > 0.8 verschoben, dann steigt T_g drastisch an.

Teil II

Experimentelle Untersuchungen

Kapitel 4

Probencharakterisierung

Haupuntersuchungsgegenstand sind elf vulkanische Gläser rhyolitischer Zusammensetzung von zehn unterschiedlichen Lavaströmen. Zusätzlich wurde das mechanische Relaxationsverhalten von fünf synthetischen silikatischen Gläsern als direkter Vergleich zu den Obsidianen untersucht. Es handelt sich hierbei um geo- und werkstoffwissenschaftlich relevante Gläser, die die Bandbreite eisenfreier silikatischer Systeme repräsentieren: Na_2O-K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Als Glas mit typisch anomalem mechanischen Relaxationsverhalten wurde zudem ein fluorhaltiges Glas ausgewählt. Die Daten der Gläser werden im Anhang Abschnitt 9.4 gegeben.

4.1 Vulkanische Gläser

Da die Homogenität ein wichtiges Kriterium bei der Probenpräparation[1] (Stäbchen von (1x1x40)cm^3) sowie der Bestimmung der rheologischen Eigenschaften mit der Biegependelapparatur (vgl. Abschnitt 5.1) ist, ist es wesentlich, dass die Gläser frisch, unverwittert, nicht alteriert, nicht hydratisiert, frei von Rissen und mit sehr geringem Kristall- und Blasengehalt ($< 1\%$) sind. Im folgenden werden die einzelnen Obsidian-Proben makroskopisch und mikroskopisch im Hinblick auf die Beschaffenheit und Qualität der Probenstäbchen beschrieben. Zur petrographischen Beschreibung und Klassifikation, wird auf die entsprechende Literatur verwiesen.

ATS, Atis, Armenien: Die Obsidiane aus Armenien sind von Georkian et al. (1996) und Gutzow und Heide (1996) beschrieben. Der graue Obsidian von Atis (ATS) ist sehr stark gebändert (relativ dicht), teilweise transparent. Die Bänder bestehen überwiegend aus kleinen opaken Kristallen und langgezogenen Blasen (parallel zu den Bändern, bis zu $(50 - 100)\mu m$). Die Oberfläche ist durch kleine Blasen besetzt, wodurch das Signal/Rausch-Verhältnis abnimmt.

DYR, Artenis, Armenien: Dieser Obsidian ist schwarz und undurchsichtig aufgrund von Magnetit-Kristallen (Abb. 9.1, vgl. Georkian et al. (1996)). Die Oberfläche der Probenstäbchen ist homogen und glatt.

[1] Aus möglichst homogenen Handstücken (Glasblöcken) werden Platten mit einer Dicke $> 1mm$ mittels einer Diamantscheibensäge herausgesägt. Diese Scheiben werden dann auf eine Dicke von $1mm$ geschliffen und danach die stäbchenförmigen Proben herausgesägt.

LIP, Lipari, Italien: Obsidiane der Äolischen Provinz beschreibt PICHLER (1990) ausführlich. Der graue Obsidian von Lipari ist sehr homogen. Er hat keine sichtbaren Bänder, keine Kristalle und auch keine Blasen. Die Oberfläche dieses Obsidians ist homogen glatt. Bei der Temperaturbehandlung im Biegependelversuch setzt Entgasung ein und es findet deutliche Blasenbildung statt (Abb. 9.2).

VUL, Vulkano, Italien: Der Obsidian von Vulkano ist dem Obsidian von Lipari sehr ähnlich, wobei keine Blasenbildung beobachtet werden kann.

MIL, Milos, Griechenland: In der Arbeit von MOSHEIM (1984) werden die Obsidianvorkommen der Ägäis ausführlich beschrieben und mit verschiedenen Messmethoden charakterisiert. Dieser Obsidian ist opak (schwarz, grau schimmernd) mit homogener glatter Oberfläche. Der Kristallgehalt ist relativ hoch $\approx 1 Vol.\%$ (vgl. Abb. 9.1), wobei keine Kristalle $> 0.1mm$ beobachtet werden können. Die Oberfläche der Probenstäbchen ist ebenfalls homogen und glatt.

QUI, Quironkolo, Argentinien: Der Obsidian vom Quironkolo-Vulkan ist transparent, farblos und enthält einzelne statistisch verteilte Cordierit und Biotit-Kristalle ($\approx 100\mu m$). Die Oberfläche ist von diesen relativ großen Kristallen besetzt, wodurch die Probenstäbchen instabil und bruchanfällig sind.

YEL, Yellowstone, USA: Die Yellowstone Obsidiane werden in CHRISTIANSEN (2001) beschrieben. Es handelt sich um einen graues kristall- und blasenarmes Glas mit einer relativ homogenen glatten Oberfläche.

RAB, Island, Rabensteinrücken: KRAFFT (1984) beschreibt die Vulkane Islands. Der Obsidian vom Rabensteinrücken ist opak (schwarz), hat eine glatte Oberfläche und weist im Dünnschliff keine sichtbaren Kristalle oder Blasen $> 0.1\mu m$ auf.

JAL, Mexiko, Jalisco: Der graue Obsidian von Jalisco ist ebenfalls sehr homogen, ohne sichtbare Bänder, Kristalle und Blasen. Die Oberfläche dieses Obsidians ist homogen glatt. Bei den Messungen mit der Biegependelapparatur bilden sich bei Temperaturbehandlung Blasen.

IKI, Ikizidere, Türkei: Der Obsidiankomplex von Ikizidere wurde ausführlich in HEIDE ET AL. (1996b), KLOESS ET AL. (1997), KLOESS (2000) und KLETTI (2002) beschrieben. Es wurden zwei Gläser repräsentativ ausgewählt: Typ A1 (Büyük Sulata) und Typ B2 (Sirikli Tepe) (nach der Nomenklatur von KLETTI (2002)). Die vereinzelt relativ großen Kristalle ($\approx (100 - 300)\mu m$) in der ansonsten homogenen Glasmatrix des A1-Obsidians, machen die Proben instabil und bruchanfällig. Der rotbraune brekziöse Obsidian vom Typ A2 ist sehr inhomogen und hat einen relativ hohen Kristallgehalt, wodurch sich die Instabilität und Bruchanfälligkeit noch weiter erhöht. Im weiteren wird der A1-Obsidian immer mit IKI bezeichnet.

4.2 Synthetische Gläser

Alle Daten zu den synthetischen Gläsern sind im Anhang zu finden.

- Die Alkali-Erdalkali-Silikatgläser NCS, KCS und (CCS) sind vom Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Verfügung gestellt und in Arbeiten von Bornhoeft (1995) und Bornhoeft und Brückner (1999) ausführlich charakterisiert worden.

- Die kristallisierenden Gläser „Diopsid“ (Di) und „Cordierit“ (Co) wurden von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) bereitgestellt und charakterisiert (Gaber und Lorenz (2000), Reinsch (2001)).

- Das Ausgangsglas[2] $JeIIA$ für Glaskeramik Jenit der II. Generation[3] wurde vom (ehemaligen) JENA^{er}GLASWERK (Produkt Katalog, (keine Angabe)) großtechnisch hergestellt und charakterisiert.

- Ein Na_2O-$3SiO_2$-Glas wurde synthetisiert. Hierzu wurde aus Na_2CO_3 und SiO_2 bei $1550°C$ und $1bar$ ein blasiges ($\approx 1Vol.\%$) und durch den Ersatz von einem Masse% Na_2CO_3 mit $0.5NaNO_3$ und $0.5Na_2SO_4$ Masse% ein blasenfreies Glas hergestellt. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels $SEM - EDX$ bestimmt und das Glas auf Homogenität geprüft.

4.3 Messmethoden zur Probencharakterisierung

Da das rheologische Verhalten der Gläser in enger Beziehung zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften (chemischen Zusammensetzung, Temperaturvorgeschichte, Volatil-, Kristall- und Blasengehalten) steht, wurden weitere Messmethoden zur Charakterisierung der Proben herangezogen.

- Die chemische Zusammensetzung der Glasmatrix wurde mit der Elektronen-Mikroanalyse ($SEM - EDX$) (Rasterelektronenmikroskop DSM 940 CARL ZEISS, energiedispersive (EDX) Mikroanalytik eXL 10 Spektrometer, Oxford Instruments) bestimmt. Die Daten sind in Tab. 9.1 im Anhang 9.4 zusammengestellt.

- Die kalorimetrische Glasübergangstemperatur T_g wurde zusätzlich zu den Biegependelversuchen bei einer Heizrate von $10K/min$ mit einer SETARAMTA 92 (TG/DTA, Korngröße (0.26-0.63)mm) bestimmt. Durch die Anwendung verschiedener Heizraten $5, 10, 15, 20$K/min konnte die Kinetik des thermischen Glasübergangs erfasst werden.

- Die Volatile wurden in Hoch-Vakuum Entgasungsuntersuchungen (kontrollierte Heizrate $10K/min$ von RT-$1500°C$, Korngröße $(0.5 - 1)mm$) gekoppelt mit einem Quadrupol Massenspektrometer (QMA 125 Balzers) durchgeführt (vgl. Anhang 9.4, Stelzner (1992), Heide et al. (1996a), Schmidt und Heide (2000), Heide und Schmidt (2003), Leschik et al. (2003)).

[2] In neueren Arbeiten wird dieses Glas auch als $S46$ bezeichnet (Carl (1997), Gebhardt (1999)).

[3] Es handelt sich hierbei um eine Entwicklung von Vogel et al. (19XX), Höland et al. (1983) und Höland (1985) von Glaskeramiken mit gebogenen Phlogopitkristallen. $JeII$ ist das Analogon zur maschinell bearbeitbaren Glaskeramik VITRONIT® der Firma VITRON (Produkt Katalog (2003)).

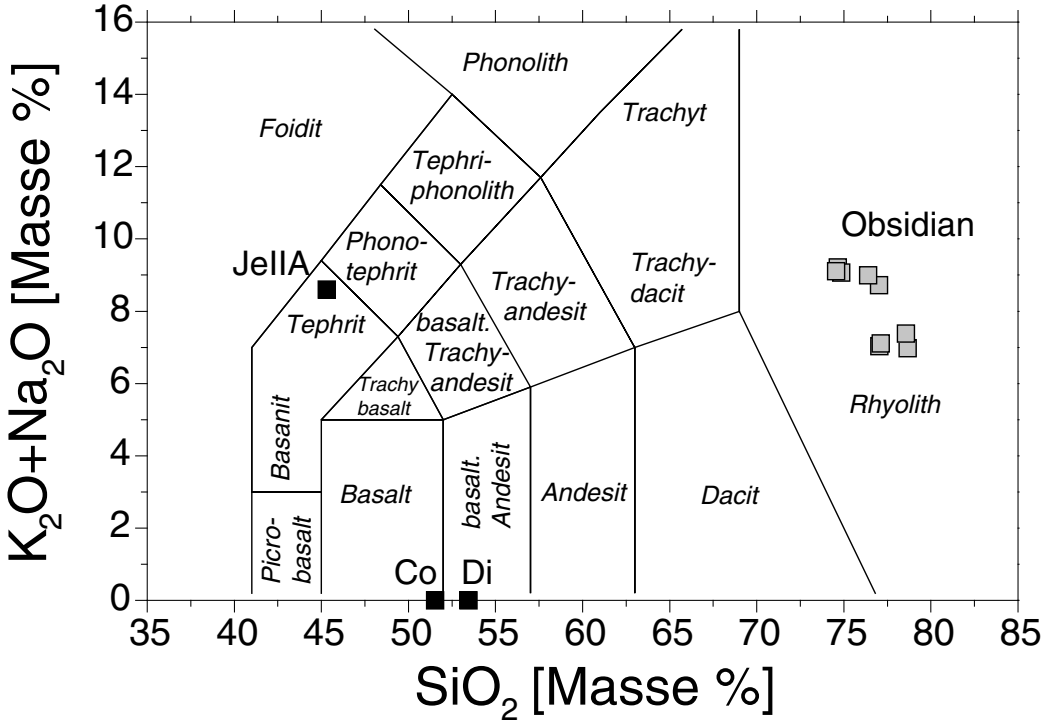


Abbildung 4.1: *T*otal *A*lkali *S*ilica-Diagramm nach LE BAS ET AL. (1986) für die verschiedenen Obsidiane sowie im Vergleich die Lage der synthetischen Gläser *Co*, *Di*, *JeIIA*.

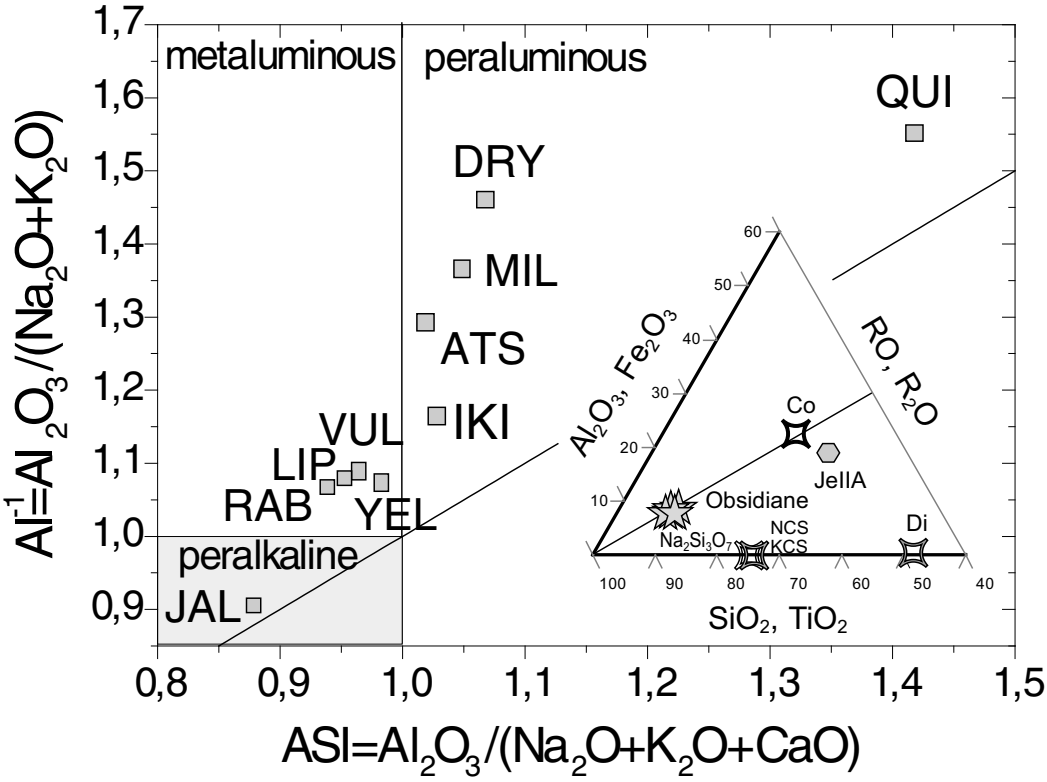


Abbildung 4.2: Diagramm nach SHAND (1947) für die verschiedenen Obsidiane. (innerhalb) Chemische Charakterisierung der synthetischen Gläser im Vergleich zu den natürlichen Gläsern (alle Angaben in mol%, durchgezogene Linie entspricht $NBO/T = 0$).

Kapitel 5

Mechanische Spektroskopie

Im weitesten Sinne könnte man jede Messung der Zeitabhängigkeit mechanischen Verhaltens als mechanische Spektroskopie bezeichnen, wobei von der Nanosekunde aufwärts mehr als 15 Zehnerpotenzen der Zeitskala experimentell zugänglich sind. In der Praxis zählt man hauptsächlich die linear elastischen Eigenschaften sowie Abweichungen von der idealen Elastizität (Anelastizität, Viskoelastizität, Mikroplastizität) zur mechanischen Spektroskopie, nicht jedoch bleibende Formänderungen oder Festigkeitsfragen. Im engeren Sinne beschäftigt sich die mechanische Spektroskopie vorwiegend mit dem Materialverhalten unter periodischer mechanischer Beanspruchung (erzwungene bzw. freie Schwingung, Ultraschall, Brillouin-Spektroskopie), wobei im Bereich akustischer Frequenzen den klassischen Resonanzmethoden die größte Bedeutung zukommt (www.tu-bs.de/institute/ifw/ifw/deutsch/index.htm) .

Mechanische Schwingungen eines Festkörpers klingen mit der Zeit ab. Ursache dafür sind Energieverluste im Inneren des Festkörpers, die durch atomare Umlagerungen (Relaxationsprozesse) hervorgerufen werden. Die Aktivierungsenergie für die Umlagerungsprozesse wird von der thermischen Energie des Festkörpers aufgebracht. Ein spezifischer Umlagerungsprozess wird sichtbar durch ein Dämpfungsmaximum bei einer ganz bestimmten Temperatur. Unterschiedliche Umlagerungen liefern Dämpfungsmaxima bei verschiedenen Temperaturen. Die Höhe der Dämpfungsmaxima ist proportional zur Konzentration der beteiligten atomaren Einheiten (www.fkp.physik.tu-darmstadt.de/Wipf/pages/mechspek.htm) .

Geringe Frequenzen: In den Materialwissenschaften und der Polymerphysik gehört die mechanische Spektroskopie (Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse DMTA) zu den Standardmethoden (Donth (1992), Böhm (1999)). Es existieren verschiedene Messgerätekonfigurationen (Kompression, Scherung, Zug, 3 Punkt Biegung, Torsion) zur Untersuchung der Module $(K^\star, G^\star, M^\star)$ anorganischer Gläser in Abhängigkeit von der Messfrequenz $\omega = 2\pi f$ in einem weiten Bereich $(10^{-6} - 200)$Hz jedoch lediglich unterhalb T_g also im Glaszustand im Temperaturbereich $(-160 - 600)°C$. Hier werden thermisch aktivierte anelastische Platzwechselprozesse untersucht (Roling und Ingram (1998b), Roling und Ingram (1998a), Wert und Weller (2000), Roling (2001), Martiny (2001)). In den Geowissenschaften aber auch in der Materialwissenschaft werden die Untersuchungen auf den mechanischen Glasübergang der unterkühlten Schmelze mit erzwungenen Torsionsmessungen also der Bestimmung des komplexen Schermoduls $G^\star(\omega, T)$ an Schmelzen aber auch an partiell kristallinen Festkörpern (Ge-

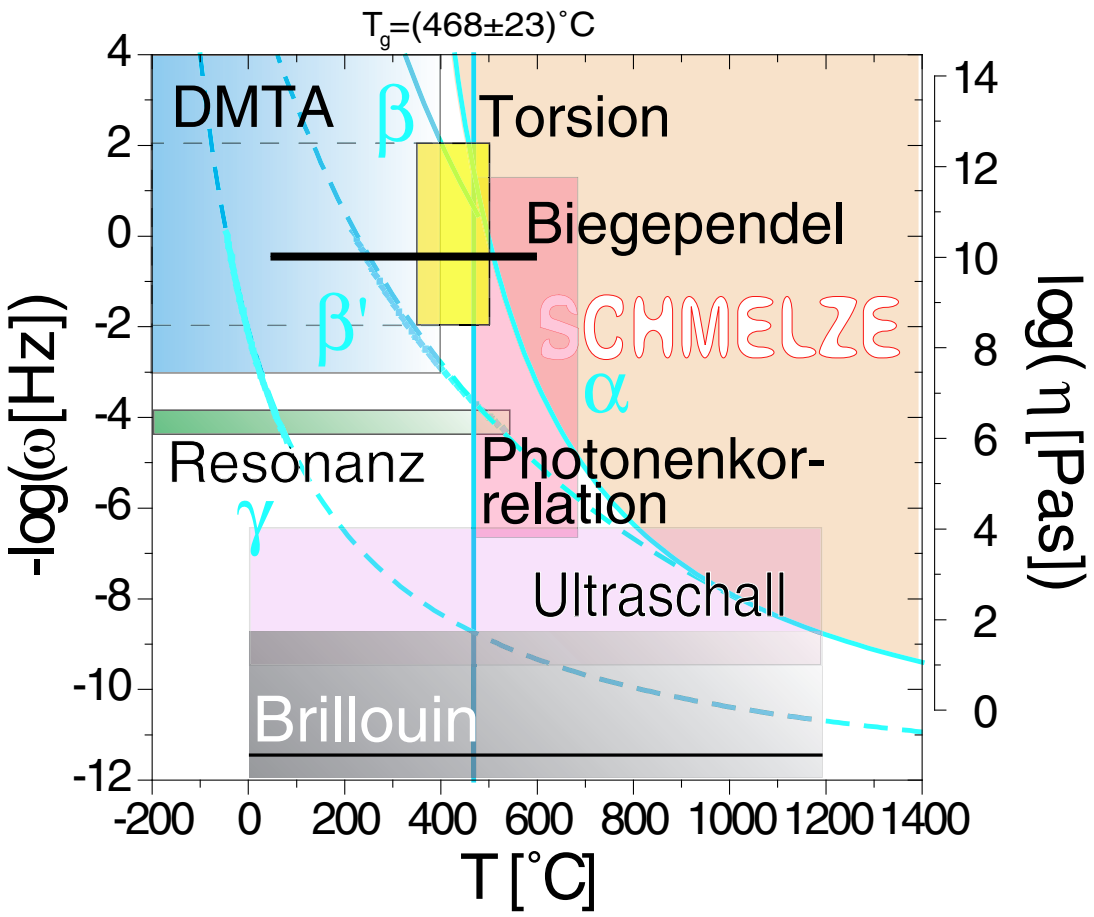


Abbildung 5.1: Schematische Charakterisierung der Messbereiche verschiedener Messmethoden der mechanischen Spektroskopie am Beispiel eines $Na_2Si_3O_7$-Glases.

steinen, Keramiken) fokussiert (VERSTEEG (1992), BAGDASSAROV und DINGWELL (1993), BAGDASSAROV ET AL. (1993), BAGDASSAROV und DORFMAN (1998), BAGDASSAROV (1999), BAGDASSAROV ET AL. (2001), WEBB (1997), DUFFRENE ET AL. (1997a), DUFFRENE ET AL. (1997b), DUFFRENE und GY (1997), DUFFRENE ET AL. (1997c), DUFFRENE (1998), MÜLLER ET AL. (2003), WAGNER ET AL. (2003), WEBB und JACKSON (2003)). Prinzipiell ist bei dieser Messanordnung die Messung über einen weiten Temperatur (RT-1000°C) und Frequenzbereich $(0.002 - 20)$Hz möglich, es wird jedoch *nicht* unterhalb T_g gemessen und die Überlagerung des thermischen und dynamischen Glasüberganges untersucht.

Eine ab Anfang der 50-er Jahre gebräuchliche Messmethode zur Untersuchung der inneren Reibung glasiger und partiell kristalliner anorganischer Festkörper stellten Geräte dar, bei denen freie Torsions- und Biegependelschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden konnten. Die Empfindlichkeit dieser Methoden im Glaszustand war gerade den erzwungenen Schwingungen bei geringen Frequenzen überlegen (RÖTGER (1941), FITZGERALD (1951a), FITZGERALD (1951b), RÖTGER (1958a), RÖTGER (1958b), RYDER und RINDONE (1961), COENEN (1961), DAY und RINDONE (1962a), DAY und RINDONE (1962b), DAY und STEINKAM (1969), SHELBY und DAY (1969), MCVAY und DAY (1970), SHELBY und DAY (1970),

Day und Stevels (1972), Rötger (1974), Rötger (1975), Day und Stevels (1974), Day (1974b), Day (1974a), VanAss und Stevels (1974), Taylor und Ridone (1974), Zdaniewski et al. (1976), Taylor und Brown (1979a), Taylor und Brown (1979b), Bartenev (1983), Versteeg (1992), Ke (1996), Bartenev und Lomovskoi (1996), Bark-Zollmann et al. (1998b)). Auch bei diesen Methoden wurde sich auf den Bereich unterhalb T_g, speziell innerhalb der Glas- und Keramikwissenschaft, konzentriert. Ausnahmen bilden die Messanordnungen von Bark-Zollmann et al. (1998b) und Versteeg (1992). Der große Nachteil dieser Geräte ist die sehr geringe Frequenzvariation, die jedoch zur Charakterisierung der Relaxationsprozesse sehr wichtig ist. Man ist damit bei diesen Methoden immer auch auf andere Methoden angewiesen (mechanische Spektroskopie bzw. Viskositätsmessungen).

Akustische Frequenzen: Mit der Resonanzmethode werden die Module und die innere Reibung aus Teilspektren gemessener Resonanzfrequenzen von Längs-, Torsions- und/oder Biegeschwingungen bestimmt. Voraussetzung ist, dass sich die Proben zu mechanischen Schwingungen anregen lassen und sich stehende Wellen ausbilden. Die Arbeitsfrequenzen liegen im kHz-Bereich und Messungen sind von $-150°C - T_g$ möglich. Die Resonanzmethode findet Anwendung bei der Materialcharakterisierung und -prüfung (Liefheit (1989)). Jagdt (1960) kombiniert Resonanzmessungen mit den Daten der inneren Reibung aus Torsionspendelmessungen von Rötger (1958b).

Hohe Frequenzen: Ultraschallmessungen werden ebenfalls zur Untersuchung des mechanischen Relaxationsverhaltens verwendet (Rivers und Carmichael (1987), Bornhoeft (1995), Bornhoeft und Brückner (1999), Webb und Courtial (1996), Webb (1997)). Charakteristisch sind Frequenzbereiche von ca $(0.5 - 600)$MHz wobei das viskoelastische Verhalten im Temperaturbereich von $(700 - 1400)°C$ bei Viskositäten $\eta \approx 10^6 Pas$ beobachtet werden kann. Zu den Hochfrequenzmethoden zählt ebenfalls die Brillouin-Spektroskopie, in der man die Position und Breite der Brillouinlinien (im GHz-Bereich) mit Fabry-Perot-Interferometer (FPI) nachweisen kann (Xu und Manghnani (1992), Xu et al. (1992), Askarpour et al. (1993), VoThanh et al. (1996), Xu (1996), Schilling et al. (2001), VoThanh et al. (2002), Schilling et al. (2003)). Hieraus lassen sich die Schallgeschwindigkeiten $(c_l(T), c_t(T))$ und damit die elastischen Eigenschaften ($E(T)$, $G(T)$, $K(T)$) in Abhängigkeit von der Temperatur untersuchen. Zu den Methoden der inelastischen Streuung zählt ebenfalls die Photonenkorrelationsspektroskopie als zeitaufgelöste Messmethode $(10^2...10^{-6})$s (Siewert (1993), Siewert und Rosenhauer (1997)) und die Raman-Spektroskopie $(10^{11}...10^{14})$Hz (Angell (1997), Mysen (1997), Novikov (1998), Grzechnik und Mcmillan (1998), Kalampounias et al. (2003), Zotov (2003)).

5.1 Messmethodik Biegependel

Die Messapparatur ist in Abb. 5.2 dargestellt. Entwickelt und an verschiedenen technischen und optischen Gläsern getestet wurde die vollautomatische Anlage unter Leitung von Bark-Zollmann in einem DFG-Projekt (1993-1998) (Bark-Zollmann (1994), Bark-Zollmann et al. (1997a), Bark-Zollmann et al. (1997b), Bark-Zollmann et al. (1998a), Bark-Zollmann et al. (1998b),

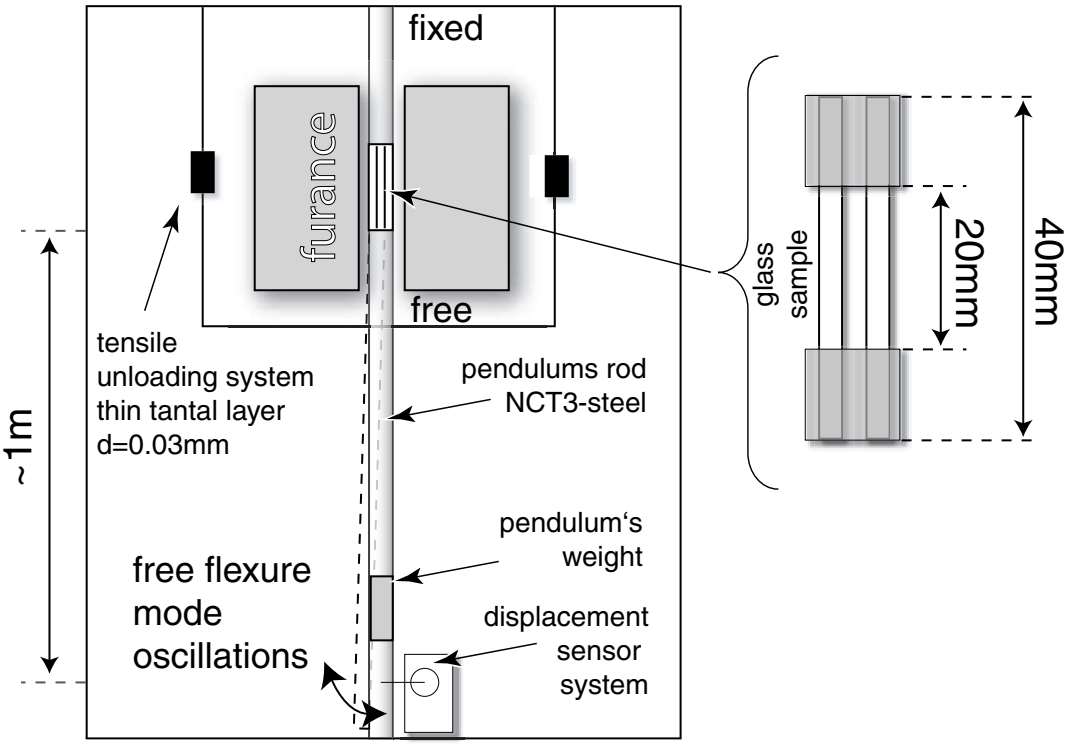


Abbildung 5.2: Messapparatur Biegependel.

BARK-ZOLLMANN ET AL. (1998c), WAGNER ET AL. (2001)). Zwei parallel eingespannte Proben ("Doppelprobe", Geometrie des Einzelstabes: (1x1x40)mm^3) werden in speziellen Einspannbäckchen vormontiert. Diese „Doppelprobe" wird dann in eine symmetrische Probenzangengarnitur eingespannt. Die Einspannbäckchen und die Probenzangen sind aus hochtemperaturbeständigem Stahl (NCT3). Zur Vermeidung von Klebeerscheinungen zwischen Glasprobe und Einspannbäckchen werden die Proben mit Formenschmiermittel (Al_2O_3) präpariert. Die obere Probenzange ist mit dem starren Teil des Messaufbaus verbunden, die untere Probenzange mit dem beweglichen Teil. Der gesamte bewegliche Teil des Pendels ist an dünnen Tantalblättchen (Dicke: 0,03 mm) aufgehängt. Hiermit ist die Zugentlastung der Probe gegeben, und es sind Messungen auch an der erweichenden Probe möglich. Zur Amplituden- und Periodendauermessung wird ein induktiver Präzisionswegaufnehmer mit Tauchkern verwendet.

Gemessen wird isotherm unter harmonischer periodischer Beanspruchung (freie gedämpfte Schwingungen) des Materials bei einer Frequenz $f \approx 0.63Hz$ im Temperaturbereich $RT - 1000°C$. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes im Probenraum wird auf ca 5min festgelegt, damit ist die experimentelle Glastransformationstemperatur T_{ex} bei einer Relaxationszeit $\tau \approx 300s$ vorgegeben. T_g ist definiert als die Temperatur bei einer Viskosität $\log(\eta[Pas]) = 12.3$, womit sich bei einem Schermodul $G_\infty = (10-25)GPa$ eine Relaxationszeit $\tau = (200-79,8)s$ aus der Maxwell-Relation (3.41) ergibt. Die im Biegependelexperiment bestimmte Glasübergangstemperatur ist also kleiner als T_g. Nimmt man Werte für einen Obsidian, der eine geringe Fragilität $m \approx 20$ hat, also einen flachen Viskositätsverlauf, dann ist die prozentuale Abweichung der im Biegependelexperiment

bestimmten Glastransformationstemperatur:

$$\Delta T = \frac{T_g - T_{ex}}{T_g} = 1 - \frac{m}{\Delta \log \tau + m} \approx 2\% \tag{5.1}$$

Im weiteren wird für die im Biegependelexperiment ermittelte Glastransformationstemperatur die Bezeichnung T_g' verwendet. Da jedoch T_g und T_g' nur wenig voneinander verschieden sind, wird immer T_g als Referenztemperatur angegeben. Unterhalb T_g verhält sich das Glas wie ein homogener und isotroper Festkörper. Die elastischen Eigenschaften werden durch Schwingungsbeiträge bestimmt und die Konfiguration ändert sich nicht mit der Temperatur (vgl. Abschnitt 2.1, Richet und Neuville (1992)). Oberhalb T_g im Bereich der metastabilen Schmelze verändert sich die Konfiguration drastisch mit der Temperatur. Ist nun die Beobachtungszeit des Messgerätes kleiner als die Relaxationszeit $\tau(T)$, dann verhält sich die unterkühlte Schmelze „festkörperähnlich“ (glass-like) und man stellt wiederum lediglich die Schwingungsbeiträge fest. Unterschreitet nun die Relaxationszeit der Schmelze τ die Beobachtungszeit $t_{Mess} \approx 1.5s$, dann befindet man sich im mechanischen Glasübergangsbereich. Der Übergang kann durch die mechanische Glasübergangstemperatur T_{Mech} charakterisiert werden, die direkt proportional zu T_g ist. Eine weitere häufig benutzte Größe ist die Temperatur[1] des α-Maximums T_m im Verlauf des logarithmischen Dekrementes. Im Falle eines Maxwell-Körpers ist T_m genau die Temperatur, bei der sich Speicher- und Verlustmodul schneiden. Damit wird die innere Reibung $Q^{-1} = M''/M' = 1$ und es gilt $\omega\tau = 1$ also mit Gleichung (3.42) $D_h = 1$.

Da alle Zuordnungen der einzelnen Temperaturen an die Maxwell-Relation (3.41) angelehnt sind, können jedoch streng genommen nur Temperaturintervalle angegeben werden, da eine Verteilung von Relaxationszeiten immer zu berücksichtigten ist. Das bedeutet, dass der Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul sich zu höheren Temperaturen verschiebt und nicht mehr bei T_m auftritt. Im Glasübergangsbereich findet schließlich der viskoelastische Übergang in eine zähe newtonsche Flüssigkeit statt, und man kann dann die relaxierte Schmelze beobachten, in der Scher- und Elastizitätsmodul verschwinden.

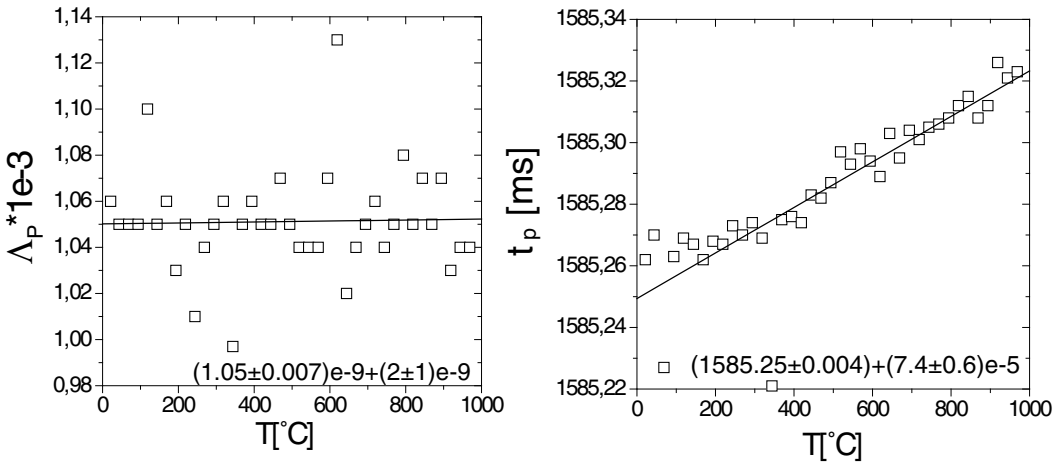


Abbildung 5.3: Leermessung: (links) logarithmisches Dekrement Λ_P und (rechts) Periodendauer t_P in Abhängigkeit von der Temperatur für das Pendel ohne Probe.

[1]Die Schmelztemperatur wird innerhalb dieser Arbeit mit T_S bezeichnet.

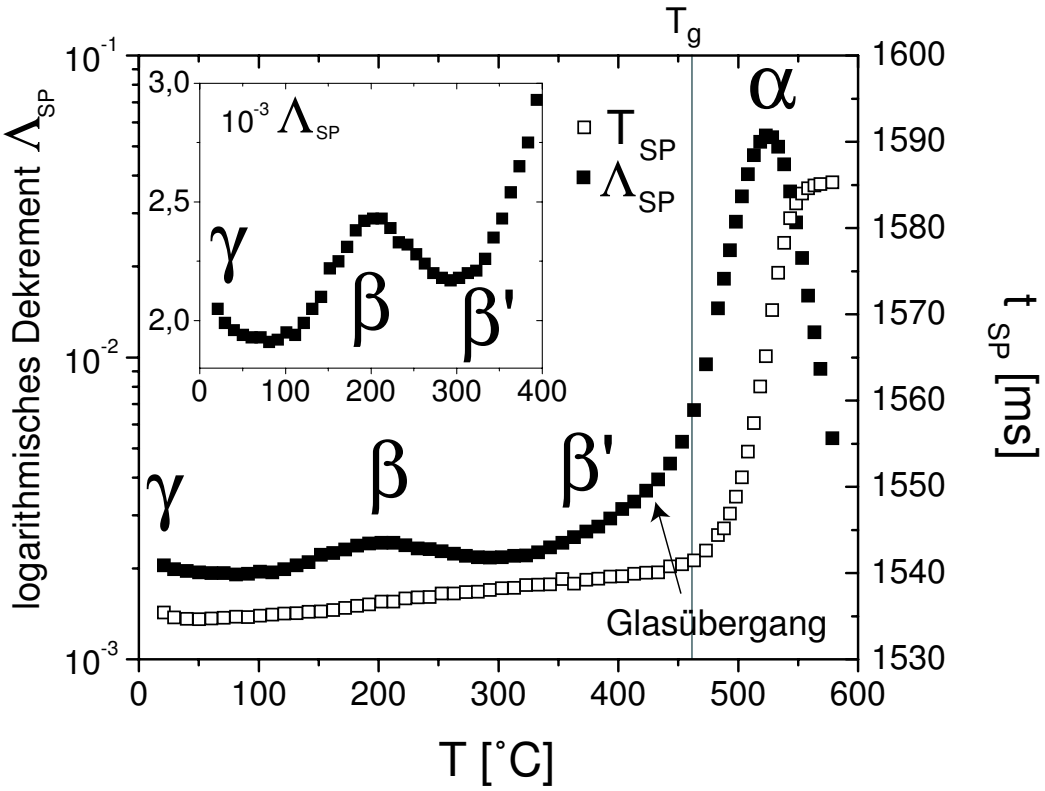


Abbildung 5.4: Logarithmisches Dekrement Λ_{SP} und Periodendauer t_{SP} des gekoppelten Systems Probe-Pendel für das $Na_2Si_3O_7$-Glas.

Messgrößen der Biegependelapparatur sind das logarithmische Dekrement ohne Probe Λ_P und des gekoppelten Systems Pendel- Probe Λ_{SP} mit $\Lambda = (1/n)\ln(A_0/A_n)$ (n Zahl der Pendelschwingungen; $A_i \approx (1000 - 300)\mu m$, $i = 0, ..., n$ Amplitudenspitzenwerte am Wegaufnehmer), Periode der Schwingungsdauer ohne Probe t_P und mit Probe t_{SP} (Abb. 5.4). Abb. 5.3 zeigt die Konstanz der Periodendauer $\overline{t_P} = (1585,286 \pm 0,023)ms$ und des logarithmischen Dekrementes $\overline{\Lambda_P} = (1.05 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ ohne Probe. Geometrische Größen sind das Direktionsmoment des Pendels $D_P = (5,15 \pm 0.36)Nm$, Probenlänge l und Flächenträgheitsmoment I. In Abb. 5.4 ist das Ergebnis einer charakteristischen Messung an einem $Na_2Si_3O_7$-Glas dargestellt. Deutlich zu erkennen sind verschiedene Relaxationsprozesse β, β' und α sowie angedeutet ein γ-Prozess. Aus den Messgrößen Λ_P, Λ_{SP} sowie t_P, t_{SP} können durch Annahme bestimmter Materialgesetze die rheologischen Parameter der entsprechenden Modelle ermittelt werden. Eine ausführliche Analyse für einfache Materialgesetze (Hooke-, Maxwell-Körper) wurde von BARK-ZOLLMANN (1994) vorgenommen. Im weiteren werden die entsprechenden Ergebnisse benutzt. So liefert das Maxwellmodell die Spannungsrelaxationszeit $\tau_s(T)$

$$\tau_s = \left(\frac{t_P}{t_{SP}} - 1\right)\left(\frac{\Lambda_{SP}}{t_{SP}} - \frac{\Lambda_P}{t_P}\right)^{-1}, \tag{5.2}$$

den Elastizitätsmodul $E(T)$

$$E = \frac{3}{2}\frac{D_P l}{I}\left(\frac{t_P^2}{t_{SP}^2} - 1\right)\left(1 + \frac{t_P^2}{(2\pi\tau_s)^2}\right) \tag{5.3}$$

und die Scherviskosität $\eta_s(T)$

$$\eta_s = \frac{E\tau_s}{3}. \tag{5.4}$$

Bei natürlichen und synthetischen Gläsern sowie partiell kristallinen Festkörpern (Keramiken, Gesteine) zeigt sich jedoch eine Abweichung vom einfachen Materialverhalten aufgrund des Ablaufens verschiedener Relaxationsprozesse mit entsprechenden Relaxationszeitverteilungen (Bark-Zollmann (1994), Versteeg (1992), Bagdassarov und Dingwell (1993), Bagdassarov et al. (1993), Bagdassarov und Dorfman (1998), Bark-Zollmann et al. (1998b), Roling und Ingram (1998b), Roling und Ingram (1998a), Bagdassarov (1999), Bagdassarov et al. (2001), Webb (1997), Müller et al. (2003), Wagner und Heide (2002a), Wagner und Heide (2002b), Wagner et al. (2003), Wagner und Heide (2003), Webb und Jackson (2003)).

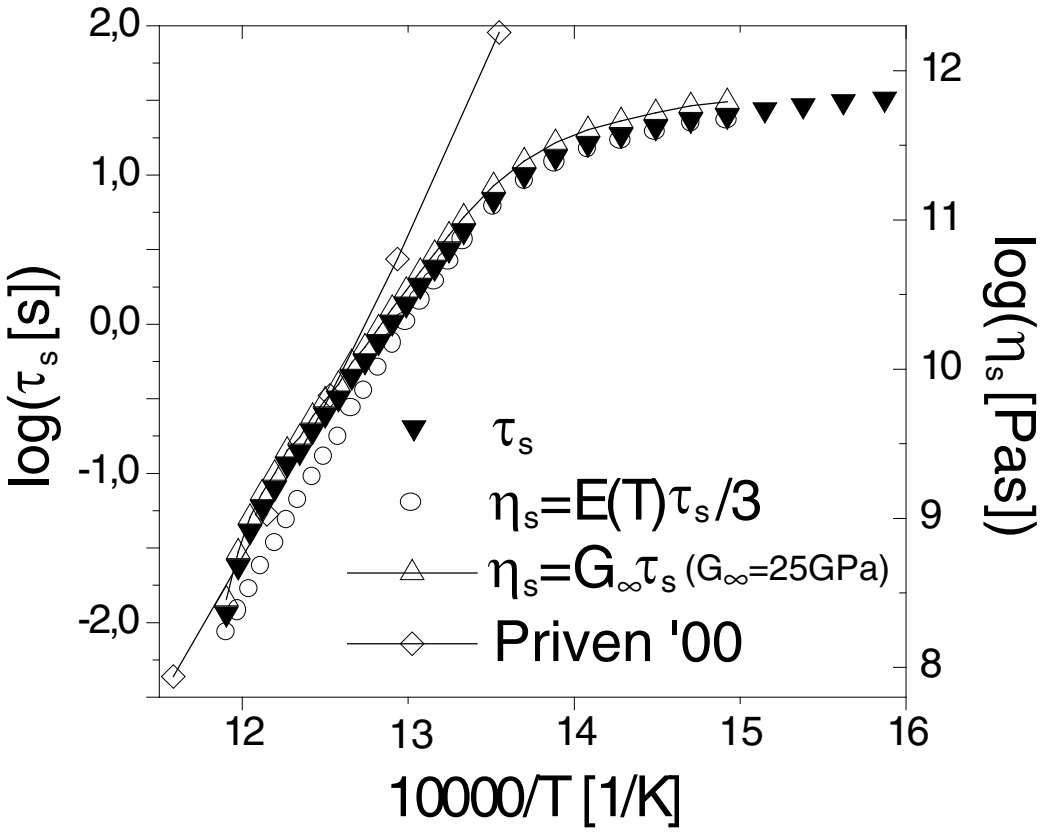


Abbildung 5.5: Relaxationszeit τ aus Gleichung (5.2) und Scherviskosität aus (5.4) für das $Na_2Si_3O_7$-Glas im Arrhenius-Diagramm. Zusätzlich eingezeichnet die Viskosität berechnet mit dem Modell von Priven (1998).

Da das mechanische, dielektrische und strukturelle Relaxationsverhalten im System Na_2O-SiO_2 von verschiedenen Autoren (Rötger (1958b), Jagdt (1960), Shelby und Day (1969), McVay und Day (1970), Day (1974a), Zdaniewski et al. (1976), Roling und Ingram (1998b), Roling und Ingram (1998a), Roling (2001)) ausführlich untersucht wurde (vgl. Anhang Tab. 11.5), wurde ein $Na_2Si_3O_7$-Glas ausgewählt, um die Messung, Bearbeitung und Auswertung der Experimente zu beschrei-

ben. Außerdem sind im $Na_2Si_3O_7$-Glas die Effekte unterhalb T_g sehr gut zu beobachten und zu beschreiben. Die einzelnen Relaxationsprozesse können bestimmten Mechanismen zugeordnet werden, wobei es sogar bei diesem einfachen System noch nicht vollständig geklärt ist, was den β-Prozess verursacht. Hier wird der Einfluss von Wasser diskutiert (DAY und STEVELS (1974), DAY (1974a), TAYLOR und RIDONE (1974), VANASS und STEVELS (1974), ZDANIEWSKI ET AL. (1976), ROLING und INGRAM (1998b), ROLING und INGRAM (1998a), MARTINY (2001), ROLING (2001)).

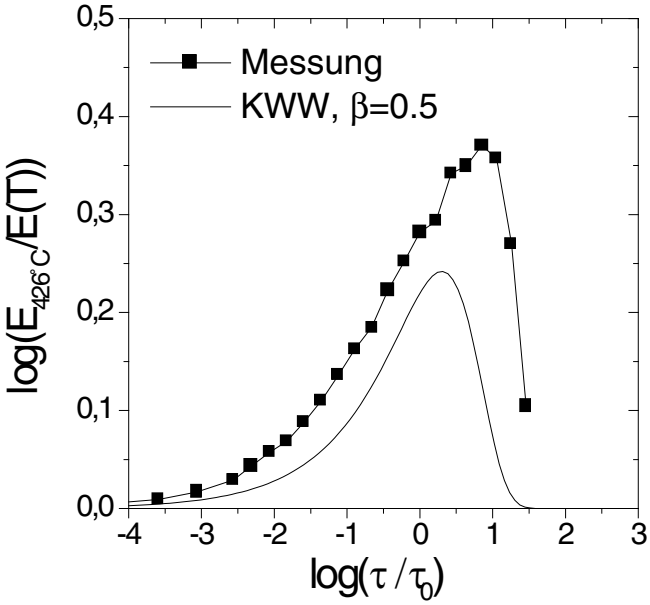


Abbildung 5.6: Die Relaxationszeitverteilung bestimmt aus dem Elastizitätsmodul bei $426°C$ und $E(T)$ nach Gleichung (5.3) unter Verwendung eines Maxwell-Modells für das $Na_2Si_3O_7$-Glas (vgl. Text). Zum Vergleich eingezeichnet die Relaxationszeitverteilung aus der KWW-Funktion mit dem Exponenten $\beta_{KWW} = 0.5$ nach Gleichung (3.71).

In Abb. 5.5 und 5.7 sind die aus Gleichung (5.2) bis (5.4) bestimmten Daten für $E(T), \tau(T)$ und $\eta(T)$ am Beispiel eines $Na_2Si_3O_7$-Glases dargestellt. Der Vergleich mit den Viskositätsmessungen zeigt deutlich den Übergang von der Newtonschen zu nicht-Newtonschen Viskosität[2]. Aufgrund der verwendeten Messfrequenz von $f = 0,63Hz$ können die strukturellen Relaxationsprozesse erst oberhalb einer Relaxationszeit $\tau \approx 1,5s$ beobachtet werden. Zusätzlich ist zu beachten, dass im mechanischen Glasübergangsbereich nicht-Maxwellverhalten vorliegt. Die relaxierte (Newtonsche) Viskosität η kann lediglich im Bereich oberhalb des mechanischen Glasübergangs bestimmt werden. In Abb. 5.5 ist der unterschiedliche Verlauf von $\eta'(T) = \frac{\tau(T)E(T)}{3}$ und $\eta(T) = \tau(T)G_\infty$ oberhalb T_g

[2]BARK-ZOLLMANN (1994), WEBB (1997), WEBB (1992) und WEBB (1991) geben den Übergang von Newtonscher zu nicht-Newtonscher Viskosität bezüglich der Messfrequenz also der Scherrate bei $\log(\omega\tau) = -1$ an. REKHSON (1991) bezeichnen ebenfalls mit nicht-Newtonschem Verhalten die Abhängigkeit der Viskosität von der Spannung.

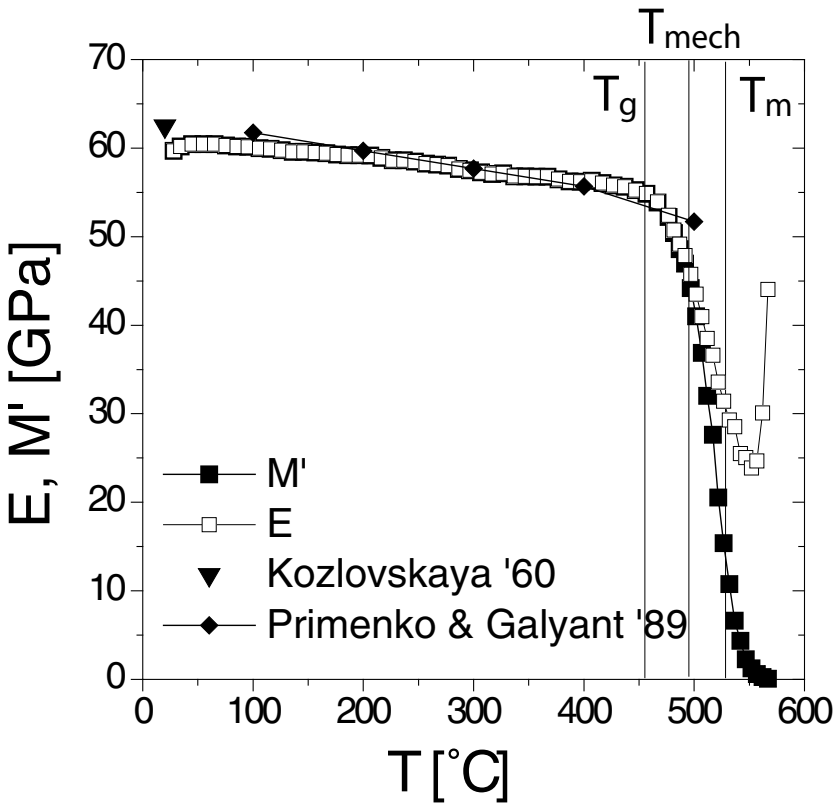


Abbildung 5.7: E-Modul aus Gleichung (5.3) und Speichermodul M' aus (5.7) in Abhängigkeit von der Temperatur für das $Na_2Si_3O_7$-Glas. Zusätzlich eingezeichnet berechnete Werte für M_{RT} nach Kozlovskaya (1960) und für $M'(T)$ nach Primenko und Galyant (1989).

erkennbar. Für die Aktivierungsenergie ergibt sich:

$$E_a = \begin{cases} E_a^{\eta'} > E_a^{\eta} & \text{für} \quad T_m < T < T_g \\ E_a^{\eta'} < E_a^{\eta} & \text{für} \quad T < T_m \end{cases} . \tag{5.5}$$

Das bedeutet, dass E_a^{τ} nicht mit $E_a^{\eta'}$ übereinstimmt, man also ein Relaxationszeitspektrum $\tilde{H}(\tau)$ aus

$$\tilde{H}(\tau) = \log(E(T)) - \log(G_\infty) \tag{5.6}$$

ermitteln kann. In Abb. 5.6 wird deutlich, dass $E(T)$ ein Maß der Relaxationszeitverteilung darstellt. Die Relaxationszeit der unterkühlten Schmelzen wird lediglich im Bereich oberhalb des mechanischen Glasübergangs zugänglich. Aus den genannten Gründen erscheint es günstiger kein spezielles Materialverhalten anzusetzen, sondern die dynamische Antwortfunktion $M^\star(\omega_P, T)$ des Mediums zu untersuchen.

Der Speichermodul $M'(\omega_P, T)$ ergibt sich hierbei gerade aus dem Hookeschen Materialverhalten

$$M'(\omega_P, T) = \frac{3}{2}\frac{D_P l}{I}\left(\frac{t_P^2}{t_{SP}^2} - 1\right) \tag{5.7}$$

und der Verlustmodul $M''(\omega_P, T)$ aus der Dämpfung

$$M''(\omega_P, T) = \frac{3}{2}\frac{D_P l}{\pi I}\left(\Lambda_{SP} - \Lambda_P\right). \tag{5.8}$$

Die innere Reibung $Q^{-1}(\omega_P, T)$ berechnet sich mit (5.7) und (5.8) zu

$$Q^{-1}(\omega_P, T) = \frac{M''(\omega_P, T)}{M'(\omega_P, T)} = \frac{t_{SP}^2(\Lambda_{SP} - \Lambda_P)}{\pi(t_P^2 - t_{SP}^2)}. \tag{5.9}$$

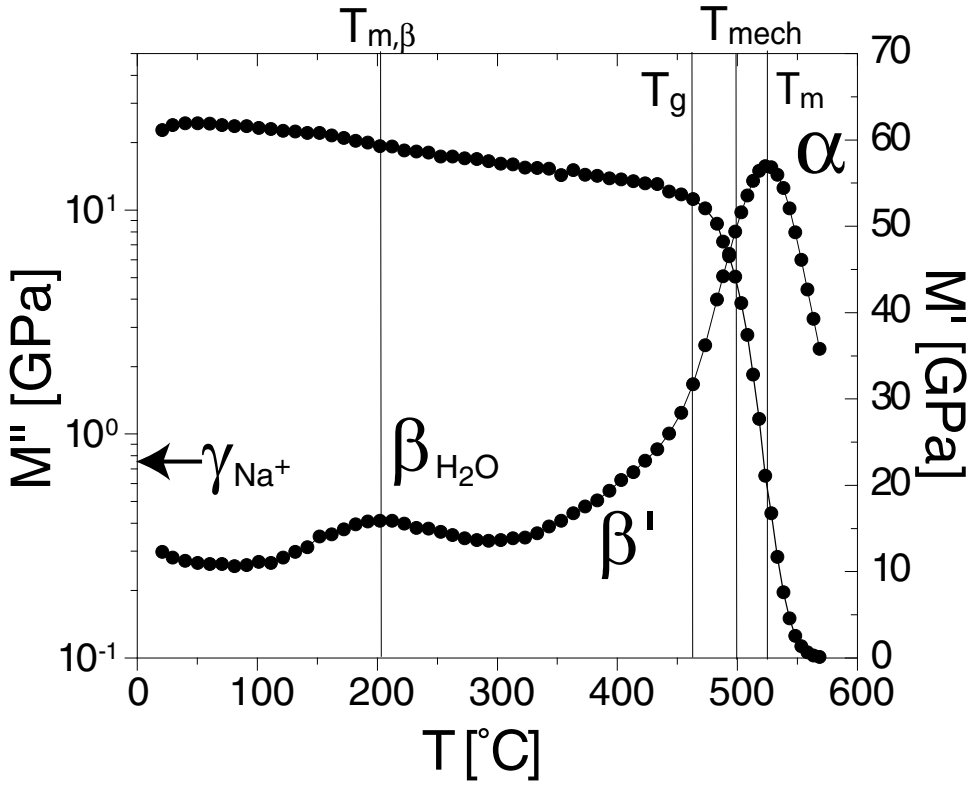


Abbildung 5.8: Komplexer E-Modul $M^\star$ aus (5.7) und (5.8) in Abhängigkeit von der Temperatur für das $Na_2Si_3O_7$-Glas.

Der α-Prozess ist der mechanische (viskoelastische) Glasübergang, also der Übergang vom elastischen Festkörper zur viskosen Newtonschen Flüssigkeit. Der Speichermodul $M'(T)$ fällt sehr stark mit der Temperatur und geht für hohe Temperaturen gegen Null. Die Temperatur des Maximums sowie die Breite des Maximums $\Delta M''$ im Verlustmodul $M''(T)$ bzw. logarithmischen Dekrement $\Lambda_{SP}(T)$ wird durch die Relaxationszeit $\tau(T)$, die in direktem Zusammenhang zur Scherviskosität $\eta(T) = \tau(T)G_\infty$ steht, bestimmt (vgl. Abschnitt 3.4 und 5.3). Die Breite des Maximums sowie die Amplitude ist zudem noch durch eine asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten $H(\tau)$ (vgl. 3.3) vorgegeben, wobei die absolute Amplitude vom unrelaxierten E-Modul bei Raumtemperatur $M_{RT} = 61GPa$ bestimmt wird.

Ein β'-Prozess wird vom α-Prozess und dem thermischen Glasübergang überlagert. Dieser Prozess wird auch als Hochfrequenzflanke (Hff) bezeichnet. Das Phänomen der Hff ist eine der vielen ungeklärten Eigenschaften des prototypischen (dielektrischen, mechanischen) Spektrums eines Glasbildners. Ihr Auftreten beginnt etwa drei Dekaden

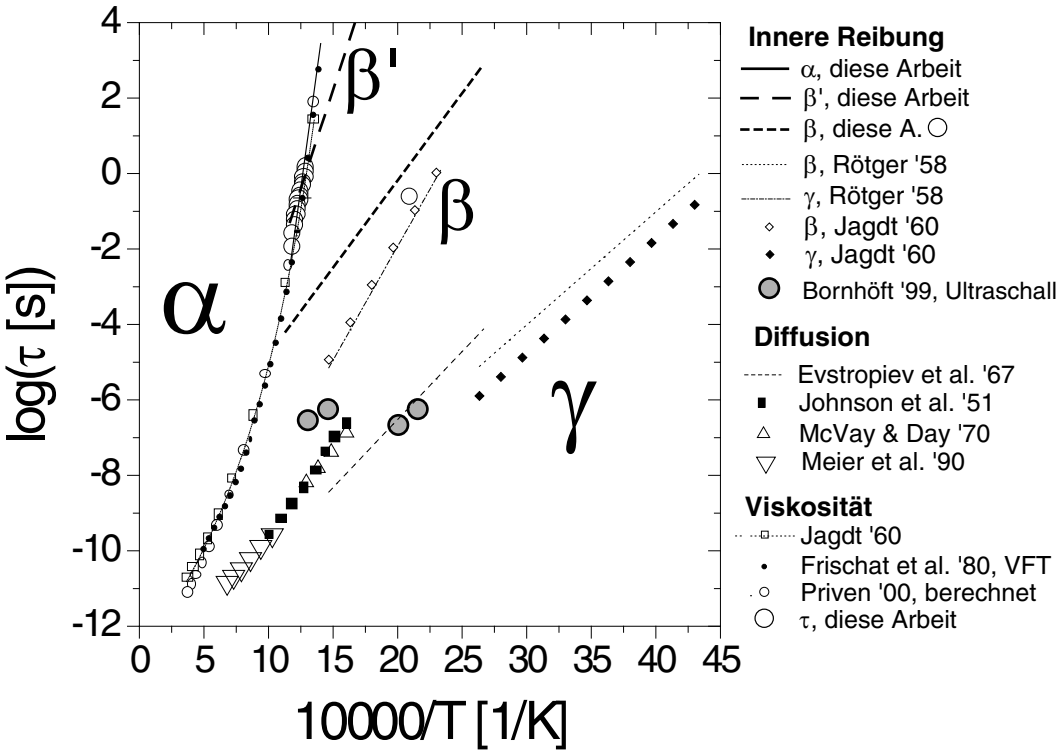


Abbildung 5.9: Relaxationsdiagramm des $Na_2Si_3O_7$-Glases mit Relaxationszeiten aus der Viskosität berechnet mittels der Maxwell-Relaxation und aus der Diffusion über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung (2.18): $D = \frac{\lambda^2}{2\tau}$ unter Annahme einer Sprunglänge $\lambda_{Na} = 98pm$ von einem Atomradius des Natrium-Ions (Bornhöft Daten von Deubener (2003)).

in der Frequenz über dem strukturellen α-Prozess. Es existieren zahlreiche Ansätze in der Literatur, den Verlauf der Hff zu beschreiben (Schneider (2000)), jedoch bis auf wenige Arbeiten (Johari und Goldstein (1970)) gibt es bislang keine mikroskopische Erklärung für eine mögliche Ursache dieses Phänomens (vgl. Abschnitt 6.3). Ob nun eine Kopplung zwischen dem α- und β'-Prozess besteht, ist nicht klar. Das Quasi-Punkt-Defekt-Modell von Perez et al. (1988) geht von einer Kopplung aus. Im verwendeten FD werden die Prozesse als entkoppelt betrachtet[3]. Da der mechanische Glasübergang und die Viskosität silikatischer Schmelzen mit dem Aufbrechen und Schließen von Si-O-Bindungen verbunden ist (vgl. Abschnitt 3.4), kann davon ausgegangen werden, dass die Bewegung von Sauerstoffen eng mit dem β'-Prozess verknüpft ist.

Der γ-Prozess kann spannungsinduzierten Bewegungen von Na^+-Ionen zugeschrieben werden. Man beobachtet eine Verringerung und Verschiebung des γ-Prozesses zu höheren Temperaturen also eine Erhöhung der Aktivierungsenergie mit steigendem Wassergehalt und den umgekehrten Effekt beim β-Prozess. Interessanterweise führt die äquivalente Erhöhung des Alkaligehaltes zum entgegengesetzten Verhalten im γ-

[3]Die benutzten Gleichungen erlauben jedoch eine Kopplung durch die Variation der Verteilungsparameters (vgl. Abb. 3.9 in Abschnitt 3.3).

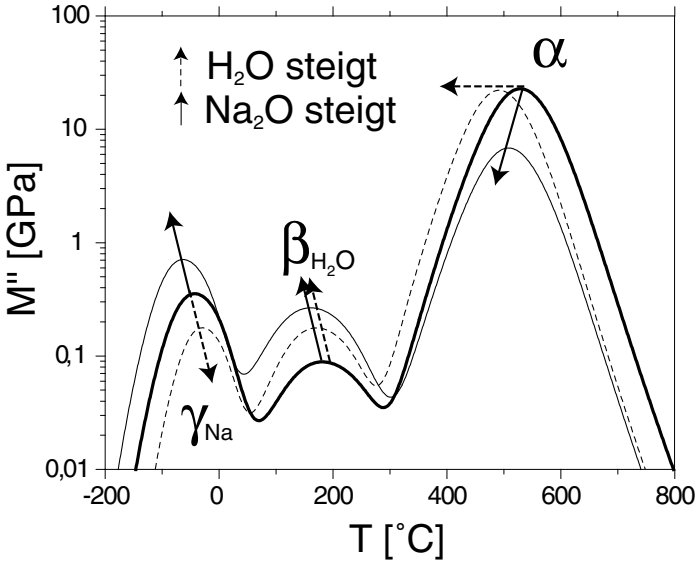


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung zum Einfluss des Wasser- und Na_2O-Gehaltes auf das mechanische Spektrum (γ_{Na^+}, β_{H_2O}, α) eines Natriumsilikatglases nach DAY (1974a).

und identischen Verhalten im β-Prozess (DAY (1974a)). Für den γ-Prozess wird bei Diffusions- und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen ein umgekehrtes Verhalten festgestellt. Mit steigendem Wassergehalt sinkt die Aktivierungsenergie (DAY (1974a)), wobei der Alkali-Diffusionskoeffizient sinkt, was die Verringerung des γ-Maximums bewirkt. Zwei Mechanismen werden zur Erklärung des β-Prozesses vorgeschlagen: (1) Eine kooperative Bewegung von Alkali-Ionen in Verbindung mit Sauerstoff-Ionen und Protonen in Wasserstoffbrückenbindung (DAY (1974a)) oder (2) die Bewegung von Protonen (ZDANIEWSKI ET AL. (1976)).

5.2 Messmethodik Torsionspendel

Das von BERCKHEMER ET AL. (1982b) entwickelte Torsionspendel wird im Detail in den Arbeiten von BERCKHEMER ET AL. (1982a), KAMPFMANN (1984), KAMPFMANN und BERCKHEMER (1985), WEBB (1992), BAGDASSAROV und DINGWELL (1993), BAGDASSAROV ET AL. (1994), BAGDASSAROV (1999), MÜLLER (2000) und MÜLLER ET AL. (2003) beschrieben. Im folgenden wird lediglich ein kurzer Überblick zur Methode gegeben. Die Glasprobe wird zwischen zwei Al_2O_3-Stäbe bei ca. (250-300)°C mittels eines Hochtemperaturzementes (WH-Feuerfestkitt) eingesintert. Die Torsionsmaschine wird über die Schwinger zu einer oszillierenden Bewegung angeregt (Abb. 5.11, kleine Deformationen $10^{-5}...10^{-3}$). Phase $\phi_{1,2}(\omega)$ und Amplitude $|\Psi_{1,2}(\omega)|$ der Schwingung werden an den beiden Wegaufnehmer S1, S2 aufgezeichnet und eine Modellkurve unter Verwendung eines Levenberg-Marquardt Algorithmus angepasst. Der Schermodul $G^\star(\omega, T)$ der Glasprobe wird dann mittels des Schermoduls der Stäbe $G_{Al_2O_3}$, des Gesamtverformungswinkels $\Psi_g^\star(\omega, T)$ sowie der Geometrie der Stäbe (Durchmesser $d_{Al_2O_3}$,

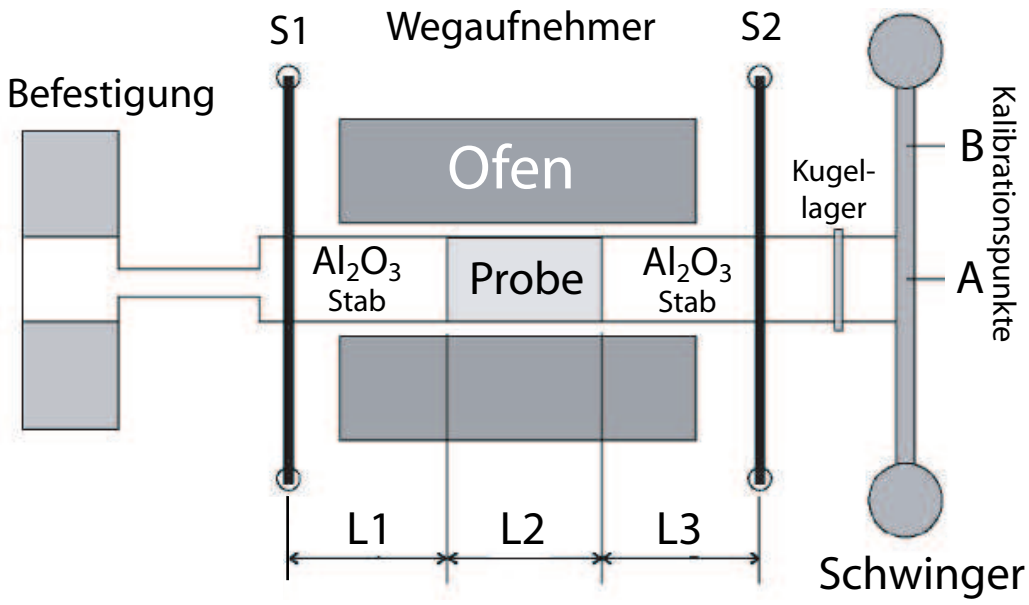


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Torsionsmaschine.

Längen L_i) und der Probe (d_P, L_P) bestimmt:

$$G^\star(\omega,T) = |G^\star(\omega,T)| \exp\left[i(\omega t + \phi(\omega,T))\right] = \frac{A^\star}{\Psi_g^\star(\omega,T) - B^\star}, \tag{5.10}$$

mit dem komplexen Drehmoment $\Gamma^\star(\omega,T)$ sowie den Abkürzungen $A^\star = \frac{32\Gamma^\star(\omega,T)L_p}{\pi d_p^4}$ und $B^\star = \frac{32\Gamma^\star(\omega,T)(L_1+L_2)}{\pi d_{Al_2O_3}^4 G_{Al_2O_3}}$. Vor jeder Messung erfolgt eine Winkel- und Drehmomentkalibration sowie eine Kalibration der verwendeten Al_2O_3-Stäbe. Da nur reale Größen gemessen werden können, ergibt sich der komplexe Schermodul $G^\star(\omega,T)$ aus der Messung des Betrages $|G^\star(\omega,T)|$ und der Phasenverschiebung $\phi(\omega,T)$. Während der Experimente wird die Temperatur T und die Längenausdehnung ΔL der Probe aufgezeichnet. Bei den einzelnen Frequenzen $(0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 1, 2, 5, 10, 20)$Hz wird isotherm der komplexe Schermodul ermittelt.

Pro Frequenz werden bis zu 20 Einzelmessungen durchgeführt. Aus dem komplexen Schermodul $G^\star(\omega,T)$ wird der Speichermodul (Realteil) $G'(\omega,T)$ und der Verlustmodul (Imaginärteil) $G''(\omega,T)$ sowie die innere Reibung $Q^{-1}(\omega,T)$ und die komplexe Nachgiebigkeit $J^\star(\omega,T) = 1/G^\star(\omega,T)$ bestimmt:

$$G'(\omega,T) = |G^\star(\omega,T)| \cos(\phi(\omega,T)), \tag{5.11}$$

$$G''(\omega,T) = |G^\star(\omega,T)| \sin(\phi(\omega,T)), \tag{5.12}$$

$$Q^{-1}(\omega,T) = \tan(\phi(\omega,T)). \tag{5.13}$$

Die komplexe Scherviskosität $\eta^\star$ kann damit ermittelt werden aus:

$$\eta'(\omega,T) = \frac{|G^\star(\omega,T)|}{\omega} \sin(\phi(\omega,T)), \tag{5.14}$$

$$\eta''(\omega,T) = \frac{|G^\star(\omega,T)|}{\omega} \cos(\phi(\omega,T)). \tag{5.15}$$

In Abb 5.12 ist eine charakteristische Messung für einen rhyolitischen Obsidian dargestellt. Zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes wird in Abhängigkeit von der Temperatur eine bestimmte Zeit equilibriert. Die Zeit wird so festgelegt, dass sich die Länge der Probe bzw. der Betrag des Schermoduls nicht mehr messbar verändern. Für Temperaturen $T < T_g$ wachsen die Wartezeiten extrem an, womit nicht mehr sicher zwischen Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht unterschieden werden kann (vgl. Abscnitt 6.3). Im Bereich des Glasübergangs hat man mit ca. $(1-2)h$ zu rechnen. Mit der Wartezeit wird die Glasübergangstemperatur T_{ex} festgelegt. Da bei den Torsionsmessungen mit verschiedenen Messfrequenzen gearbeitet werden kann, ergibt sich für die jeweilige Messfrequenz außerdem eine entsprechende mechanische Glasübergangstemperatur $T_m(\omega)$ (vgl. Kapitel 5.1).

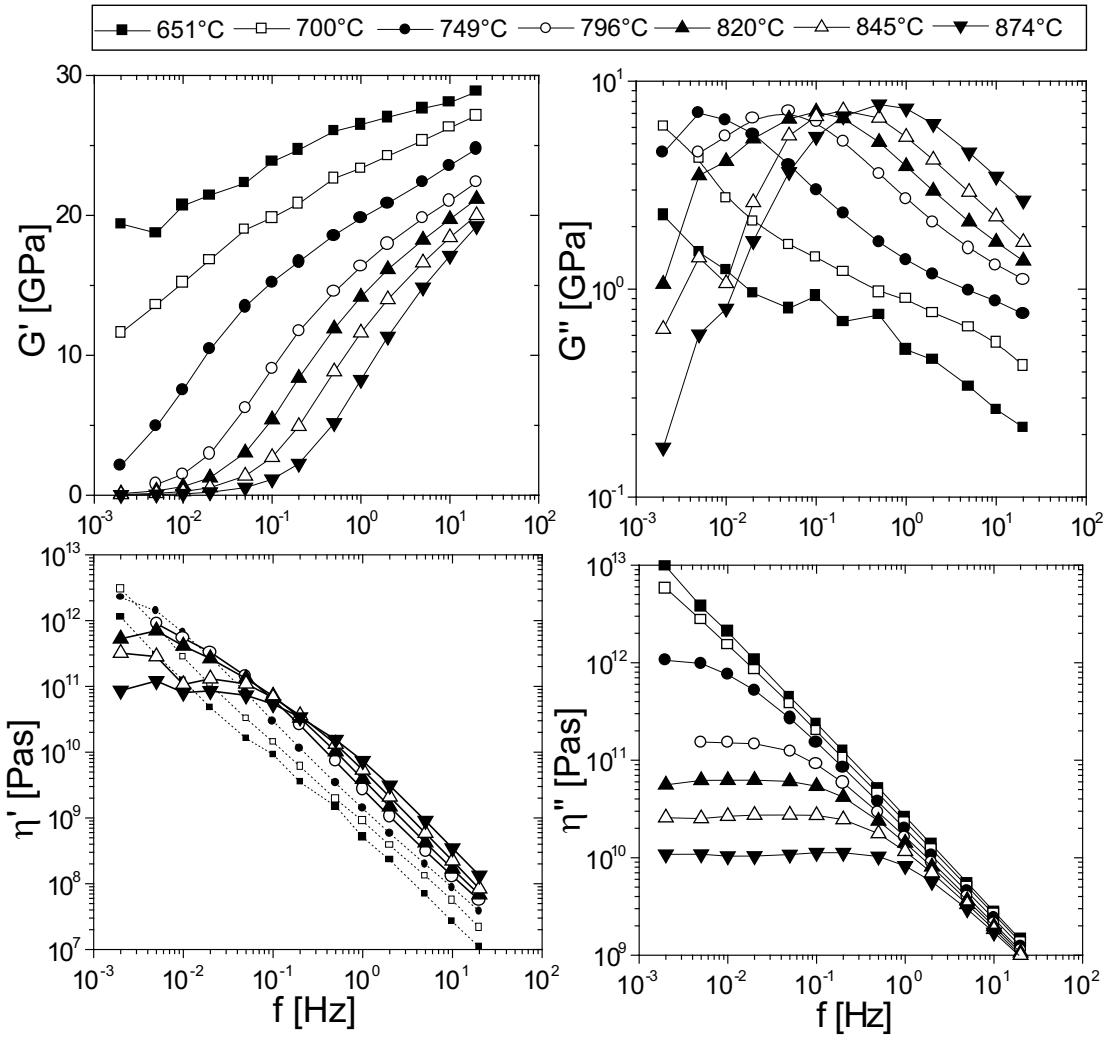


Abbildung 5.12: (oben) Komplexer Schermodul $G^\star = |G|\exp(i(\omega t + \phi)) = G' + iG''$ in Abhängigkeit von der Frequenz f für verschiedene Temperaturen T. (links) Speichermodul G', (rechts) Verlustmodul G'' und (unten) komplexe Scherviskosität $\eta^\star = \eta' + i\eta''$ in Abhängigkeit von der Frequenz f für verschiedene Temperaturen T. (links) Realteil η' und (rechts) Imaginärteil η'' für den rhyolitischen IKI-Obsidian.

5.3 Auswertung der mechanischen Spektren

Die mechanischen Spektren werden durch den komplexen E-Modul $M^\star(T)$, den komplexen Schermodul $G^\star(T)$, die innere Reibung $Q^{-1}(T)$, die komplexen Nachgiebigkeiten $D^\star(T), J^\star(T)$ bzw. oberhalb T_g die komplexe Scherviskosität $\eta^\star(T)$ charakterisiert. Die komplexen Größen lassen sich in Realteil (Speichermodul) und Imaginärteil (Verlustmodul) zerlegen. Die Diskussion der mechanischen Spektren kann damit an den einzelnen Modulen erfolgen.

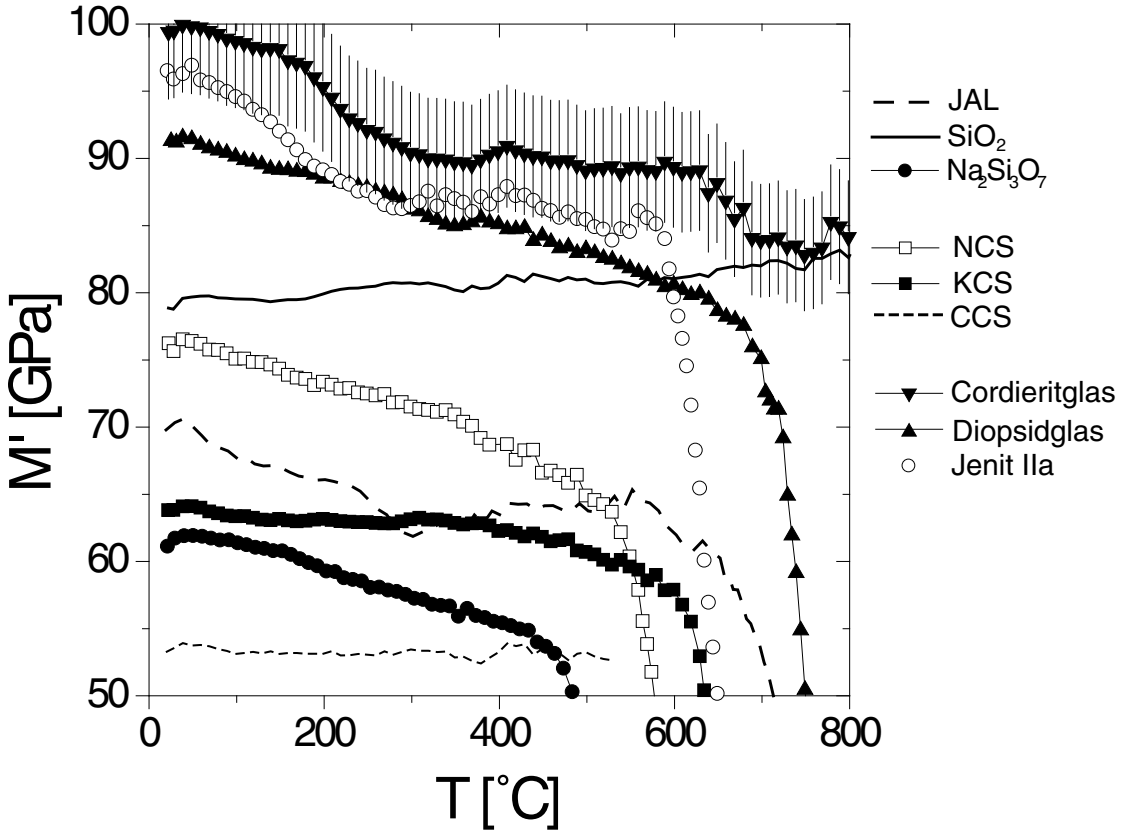


Abbildung 5.13: Temperaturabhängigkeit des Speichermodules (Realteil des komplexen E-Modules) $M'(T)$ für verschiedene synthetische Gläser sowie den JAL-Obsidian. Zur Übersichtlichkeit ist der Fehler der Einzelmessung ($\approx 5\%$) lediglich am Beispiel des Co-Glases eingetragen.

5.3.1 Biegependelexperimente

Der Speichermodul bei Raumtemperatur M_{RT} ist als Materialkonstante aufzufassen also als E-Modul[4] des Glases $E = M_{RT}$, der für die in dieser Arbeit untersuchten Gläser zwischen $60GPa$ und $100GPa$ liegt (vgl. Abb. 3.13). Speziell die Obsidiane weisen einen

[4]Werden die Messungen des Speichermodules unterhalb RT durchgeführt, beobachtet man einen weiteren Anstieg mit abnehmender Temperatur bzw. steigender Frequenz, wie an Natrium-Silikatgläsern schon u.a. Jagdt (1960) nachgewiesen hat.

relativ konstanten Wert von (70±10)GPa auf, obwohl prinzipiell E eine Funktion von chemischer Zusammensetzung, Wasser-, Blasen-, Kristallgehalt und Temperaturvorgeschichte ist, ist die Sensitivität auf diese Einflüsse jedoch wesentlich geringer als die der Viskosität.

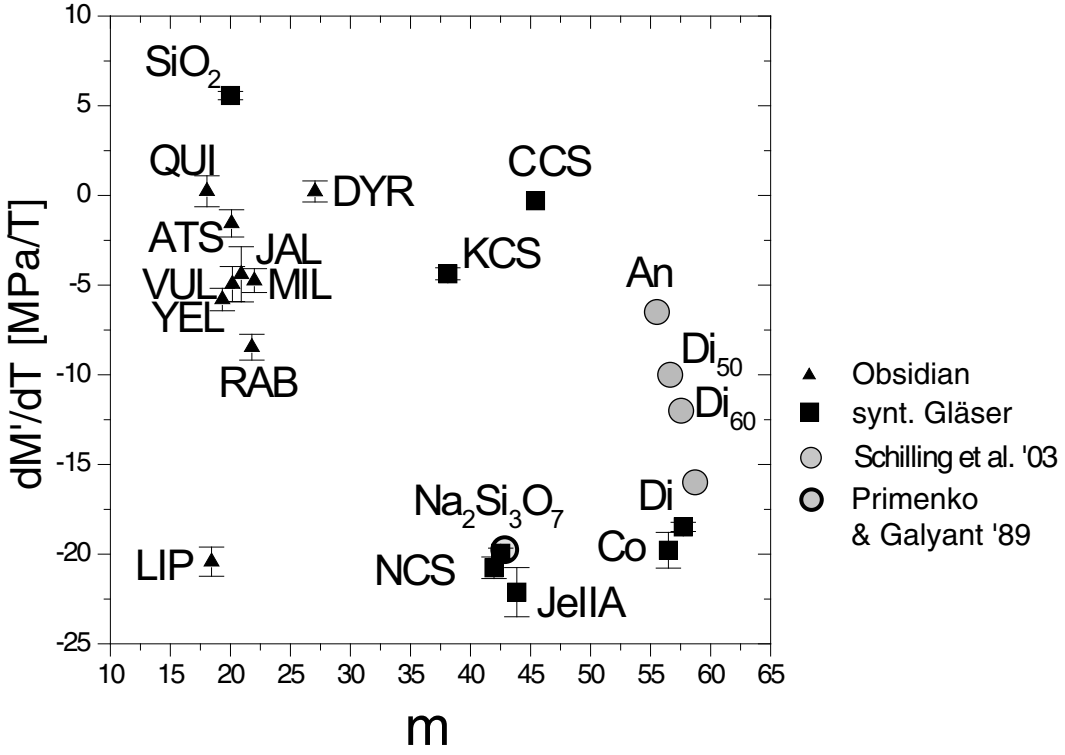


Abbildung 5.14: Fragilität m gegen den Anstieg $\partial M'(T)/\partial T|_{T<T_g}$ für verschiedene Obsidiane im Vergleich zu synthetischen silikatischen Gläsern.

Im untersuchten Temperaturbereich nimmt $M'(T)$ stetig ab (vgl. Abb. 5.7). Hierbei unterscheiden sich die einzelnen Gläser z.T. sehr deutlich, wobei die Temperaturabhängigkeit unterhalb T_g wesentlich schwächer ist als oberhalb T_g (Abb. 5.13). Häufig wird zur Beschreibung des Temperaturverlaufes der Anstieg:

$$\frac{\partial M'(T)}{\partial T} \tag{5.16}$$

im Bereich $T < T_g$ und $T_g < T < T_m$ angegeben (vgl. Abb. 5.14, ASKARPOUR ET AL. (1993), RIVERS und CARMICHAEL (1987), VOTHANH ET AL. (1996), SCHILLING ET AL. (2003)). Werden jedoch im Temperaturbereich $T < T_g$ einzelne deutlich ausgeprägte Relaxationsprozesse beobachtet, so kann sich $\partial M'(T)/\partial T$ mit der Temperatur ändern. Ein konstanter Wert folgt aus einer Überlagerung mehrerer Prozesse bzw. bei einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizient α_T. Alternativ kann M' im Arrheniusdiagramm entsprechend charakterisiert werden mit

$$\frac{\partial \log M'}{\partial (1/T)}. \tag{5.17}$$

Bei einem Arrheniusansatz für Temperaturen $T > T_m$ kann aus dem asymptotischen Verhalten des Maxwell-Modells die scheinbare Aktivierungsenergie $E'_{a,\alpha}$ im untersuchten Temperaturintervall bestimmt werden:

$$\frac{\partial \log M'}{\partial (1/T)} = \frac{2E'_{a,\alpha}}{2,303R}. \tag{5.18}$$

Oberhalb T_g weisen alle Gläser eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Speichermodules auf, die durch die starke Änderung der Struktur (Konfiguration) hervorgerufen wird. Prinzipiell ist es möglich T_g aus den mechanischen Spektren durch die Änderung von $\partial M'(T)/\partial T$ zu bestimmen. Hierbei besteht die Forderung eines linearen Abfalls von M' für beide Temperaturbereiche zur Konstruktion eines Schnittpunktes. Beachtet werden muss wiederum, die Unterscheidung zwischen T_g und T_m.

Unterhalb von T_m können keine Relaxationsbeiträge (Relaxation der Struktur innerhalb des Beobachtungsfensters) beobachtet werden, sondern es ist lediglich möglich, die mechanischen Eigenschaften der entsprechenden „aktuellen“ Konfiguration zu untersuchen. Die Temperaturabhängigkeit ist wesentlich geringer als oberhalb T_m, wobei der Verlauf des mechanischen Glasüberganges im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der Maxwell-Relaxationszeit $\tau(T)$ gesteuert wird.

Im Bereich der relaxierten Schmelze, die bzgl. der Beobachtungszeit zwei Größenordnungen oberhalb der Maxwell-Relaxationszeit erreicht wird (Webb und Dingwell (1990), Webb (1991), Webb (1992), Webb (1997)), sollte gelten[5] $\lim_{\eta' \to \eta_{rel}} M'(T) = 0$ bzw. $\lim_{\eta' \to \eta_{rel}} G'(T) = 0$. Da aber in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser Phasentrennungs- ($JeIIA$, NCS-, KCS- Glas) - und Kristallisationserscheinungen (Di-, Co-Glas) auftreten, kann ein Bereich eines von Null verschiedenen Plateaus im E- und Schermodul, ein relaxierter Modul M_{rel}, auftreten (vgl. Abb 5.15, Duffrene et al. (1997a), Duffrene et al. (1997b), Duffrene und Gy (1997), Duffrene et al. (1997c), Duffrene (1998)). Das Plateau ist typisch für Polymere[6] (Donth (1992)) aber auch für partiell kristalline Gesteine bzw. Glaskeramiken (Bagdassarov et al. (1994), Bagdassarov und Dorfman (1998), Lu und Jackson (1998), Bagdassarov (1999), Bagdassarov et al. (2000)). Die Größe des relaxierten Modules ist bei partiell kristallinen Festkörpern eine Funktion des Kristallgehaltes, der Orientierung und der Form bzw. Ausbildung der Kristalle. Hierbei kann M_{rel} mit der Fließgrenze γ_0 im Bingham-Körper assoziiert werden. Saar et al. (2001) bestimmt, basierend auf numerischen Rechnungen an 3D- Modellen von Kristall-Schmelze Suspensionen die Abhängigkeit der Fließgrenze von Kristallform, -gehalt und Orientierung. Er weist nach, dass erst ab einem kritischen Kristallgehalt ϕ_c oberhalb eines „percolation threshold“ γ_0 existiert (Abb. 5.16). Der „percolation threshold“ ist dann erreicht, wenn zwischen den Kristallen eine zusammenhängende „Netzwerkstruktur“ aufgebaut werden kann, durch die in der Kristall-Schmelze-Suspension bei mechanischer Beanspruchung elastische Energie gespeichert und nach Entlastung wieder abgegeben wird. Damit ist der kritische Kristallgehalt abhängig von der Kristallform und Orientierung. Unterhalb von ϕ_c tritt kein relaxierter Scher- oder E-Modul auf, wenn keine Entmischungserscheinungen beobachtet werden.

[5] Im Bereich der relaxierten Schmelze kann die relaxierte Viskosität $\lim_{\omega\tau \to 0} \eta' = \eta_{rel}$ beobachtet werden. η_{rel} entspricht der Newtonschen Viskosität η der Schmelze.

[6] Hierbei wurde unter anderem festgestellt, dass durch Scherbeanspruchung induzierte Phasentrennung auftreten kann (Qiu et al. (1998), Zhang et al. (2001), Araki und Tanaka (2001)).

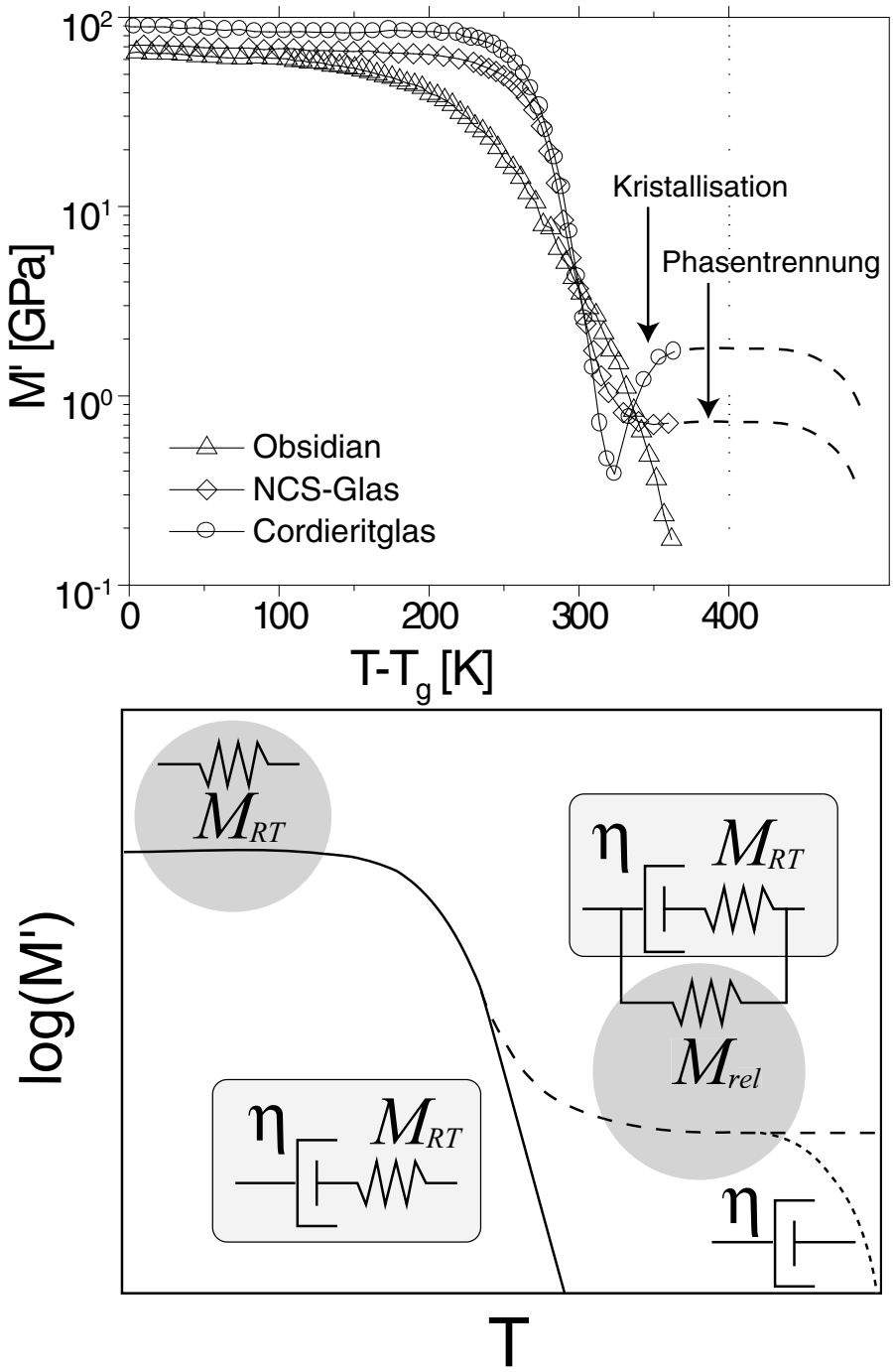


Abbildung 5.15: (oben) Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls M' für Temperaturen oberhalb des mechanischen Glasüberganges am Beispiel von Obsidian, Diopsid- und NCS-Glas. (unten) Schematische Darstellung des rheologischen Verhaltens anhand linearer phänomenologischer Modelle: Die durchgezogene Linie entspricht dem viskoelastischen Übergang vom elastischen Festkörper zur viskosen Schmelze repräsentiert durch einen Maxwell-Körper. Die gestrichelte Linie stellt das anelastische Verhalten mit relaxiertem Speichermodul dar, das in erster Näherung durch einen linearen Standardkörper repräsentiert werden kann.

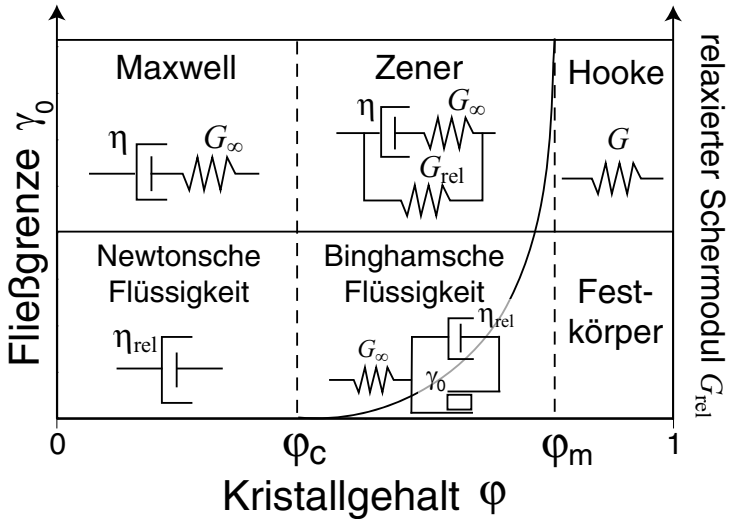


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung der Fließgrenze γ_0 bzw. des relaxierten Schermodules G_{rel} in Abhängigkeit vom Kristallgehalt ϕ. Die Fließgrenze tritt ab einem kritischen Kristallgehalt ϕ_C beim Übergang vom Newton- zum Bingham-Verhalten der Viskosität auf. Unterhalb ϕ_c kann die Abhängigkeit der Viskosität vom Kristallgehalt mit der Einstein-Roscoe Gleichungen beschrieben werden (Müller et al. (2003)). Der Übergang von partiell kristallinen anelastischen zum polykristallinen elastischen Festkörper wird ab dem „maximalen“ Kristallgehalt ϕ_m beobachtet. Im polykristallinen Festkörper werden anelastische Effekte durch thermisch induzierte Diffusionsprozesse (Platzwechselprozesse) sowie Korngrenzengleiten bestimmt, die Viskosität spielt hierbei keine Rolle mehr.

Der Verlustmodul $M''(T)$ ist direkt proportional zum logarithmischen Dekrement des Materials $\Lambda_M = \Lambda_{SP} - \Lambda_P$ mit dem Proportionalitätsfaktor $\frac{3}{2}\frac{D_P l}{\pi I}$, wie sich aus Gleichung (5.8) ergibt. Aufgrund des Auftretens verschiedener Maxima, werden häufig $T_{max,i}$, $M''(T_{max,i})$ sowie $\Lambda_{M,i}(T_{max,i}) \propto M''_i(T_{max,i})$ als repräsentative Größen angegeben. Da die $T_{max,i}$ für die einzelnen Relaxationsprozesse in charakteristischer Weise mit der Messfrequenz variieren, kann hieraus die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau_i(T) = 1/f(T_{max,i})$ bestimmt werden. Bei den Relaxationsprozessen, die unterhalb T_g beobachtet werden, gilt die Arrheniusgleichung (Bartenev (1983), Bartenev und Lomovskoi (1996), Roling und Ingram (1998b), Roling und Ingram (1998a), Wert und Weller (2000), Roling (2001), Martiny (2001)):

$$f_i = f_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT_{max,i}}\right). \tag{5.19}$$

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen befindet man sich immer auch oberhalb T_g in einem Temperaturbereich, in dem die Arrheniusgleichung angewendet werden kann. Es muss deshalb berücksichtigt werden, dass die Arrheniusparameter scheinbare Größen sind. Der Vorfaktor $f'_{0,i}$ ist dann wesentlich kleiner als der sich aus (3.118) ergebende Wert und zur Bestimmung der Aktivierungsenergie muss $f_{0,i}$ und $T_{m,i}$ bekannt[7] sein.

[7] In diesem Fall ist der scheinbare Vorfaktor eine Funktion der chemischen Zusammensetzung, also keine Konstante. Mit dem Umweg über die Fragilität besteht dennoch die Möglichkeit die Aktivierungsenergie

Trifft man weiterhin Annahmen über die Größe der kinetischen Einheiten, die an den entsprechenden Relaxationsübergängen beteiligt sind, kann der Vorfaktor $f_{0,i}$ abgeschätzt werden (vgl. BARTENEV (1983)):

$$V_i \approx \frac{0.51}{f_{0,i}^{6/5}} \left(\frac{6k_B T_{max,i}}{D_{Glas}} \right) \tag{5.20}$$

Im Beispiel des Glases $Na_2Si_3O_7$ ist für den γ-Prozess V_γ das Volumen des Natrium-Ions $V_{Na} = 3,5 \cdot 10^{-14} cm^3$. Mit einer Glas-Dichte von $D = 2447 kg/m^3$ (ZHANG ET AL. (1991)), $T_{max,\gamma} = 250K$ ergibt sich $f_{0,\gamma}^{-1} = 5,8 \cdot 10^{-14} Hz$. Im Vergleich erhält man aus Gleichung (3.115) $f_{0,\gamma}^{-1} = 1,9196 \cdot 10^{-13} Hz$. Bei Gleichsetzung der beiden Ausdrücke ergibt sich $\kappa = 3.29$ in (3.115). Damit ist der Vorfaktor bestimmbar und in Gleichung (5.19) kann die Aktivierungsenergie $E_{a,\gamma}$ mit $T_{max,\gamma}$ und der Messfrequenz $f = 0,63 Hz$ für den Relaxationsprozess ermittelt werden. Im vorgestellten Beispielglas ergibt sich $E_{a,\gamma} = 62 kJ/mol$. Die experimentellen Werte von JAGDT (1960) sind $f_{0,\gamma}^{-1} = 7.94 \cdot 10^{-14}$ sowie $E_{a,\gamma} = 57 kJ/mol$ und stimmen daher sehr gut mit den berechneten Werten überein. Da mit der Biegependelapparatur lediglich Prozesse beobachtet werden können, die bei der Messfrequenz $f = 0,63$Hz zwischen RT und $1000°C$ auftreten, ist es schwierig entsprechende kinetische Einheiten den $T_{max,i}$ zuzuordnen. Es handelt sich bei allen angesetzten Prozessen um eine Überlagerung mehrerer Effekte, was auch deutlich wird durch z.T. sehr breite Maxima mit schwierig bestimmbaren $T_{max,i}$. Mit dem Ansatz (3.115) ist es jedoch möglich, gewisse Aussagen in Verbindung mit Gleichung (5.19) zu den Prozessen zu treffen.

Das Maximum von $M_i''(T)$ wird durch die Stärke $s_i = \max(M_i''(T))$ des i-ten Prozesses bestimmt. Da die anelastischen Erscheinungen im Bereich $T < T_g$ durch eine Parallelschaltung von einzelnen Maxwell-Körpern in erster Näherung beschrieben werden können, erhält man für jeden Prozess im entsprechenden Temperaturbereich einen linearen Standardkörper (SLS-standard linear solid), wenn von der Überlagerung der Prozesse abgesehen wird. Für den Fall einer Parallelschaltung von zwei Maxwell-Prozessen erhält man allgemein:

$$M^\star = M_1 \frac{i\omega\tau_1}{1 + i\omega\tau_1} + M_2 \frac{i\omega\tau_2}{1 + i\omega\tau_2}. \tag{5.21}$$

Wenn nun für eine bestimmte Maximum-Temperatur $T_{m,1}$ gilt: $\omega\tau_1 \approx 1$ und $\omega\tau_2 >> 1$, wird (5.21) mit $M_1 = \Delta M = M_\infty - M_2$ zum SLS:

$$M^\star = M_1 \frac{i\omega\tau_1}{1 + i\omega\tau_1} + M_2. \tag{5.22}$$

sowie für $\omega\tau_1 \approx 1$ und $\omega\tau_2 >> 1$ zum Maxwell-Modell mit $\Delta M = M_\infty$. Unter diesen Umständen ist es möglich $s_{calc} = s_{SLS} = s_{Maxwell} = \Delta M/2$ zu bestimmen. Die Beobachtung zeigt jedoch, dass aufgrund der Relaxationszeitverteilung $s_{ex,i} < s_{calc,i}$ (Abb. 5.17). Als Maß für die Verteilung kann der **Q**uotient[8] $\alpha_{Q,i}^s = s_{ex,i}/s_{calc,i}$ benutzt werden, der in der Größenordnung der Verteilungsparameter der verschiedenen Modelle liegt.

Neben der $T_{max,i}$ und $M_i''(T_{max,i})$ ist ebenfalls die Halbwertsbreite der Maxima $\delta_i(M'') = \delta_i(\Lambda) \approx \delta_i(Q^{-1}/(\tau\omega))$ eine charakteristische Größe (VERSTEEG (1992),

zu ermitteln.

[8]Nach DONTH (1981) bezeichnet man den Parameter $2/\alpha_Q^s$ im Falle der Volumennachgiebigkeit $\Delta B/B_{max}''$ als Kirkwood-Fuoss-Parameter mit Werten deutlich über zwei.

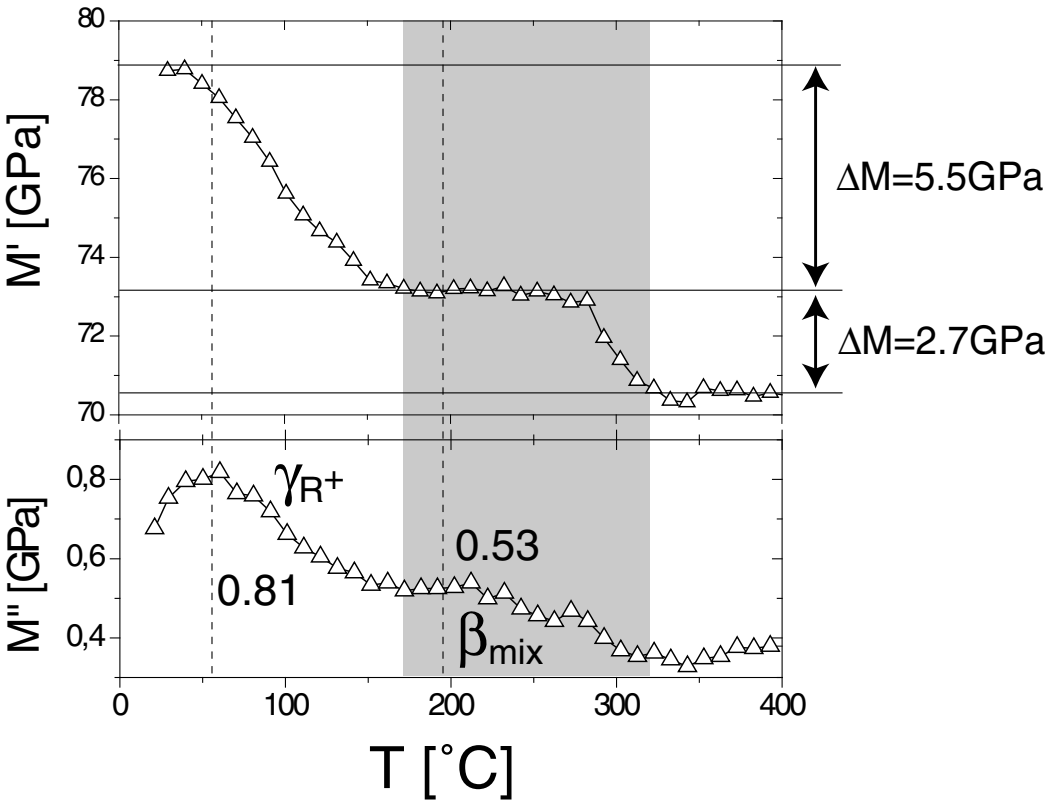


Abbildung 5.17: (oben) Relaxationsstufen ΔM_i für zwei Relaxationsprozesse γ_{R^+} und β_{mix} (vgl. Abschnitt 7.2) und (unten) $M''(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur für den RAB-Obsidian mit $\alpha^s_{Q,\gamma_{R+}} = 0.29$ und $\alpha^s_{Q,\beta_{mix}} = 0.39$

Bark-Zollmann (1994), Bark-Zollmann et al. (1998b), Roling und Ingram (1998b), Martiny (2001)). Die Halbwertsbreite wird einerseits von der Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit $\tau_i(T)$ und zum anderen von der Verteilung der Relaxationszeiten $H(\tau_i)$ bestimmt. Im Fall von Gleichung (5.22) bzw. (3.40) ergibt sich eine (Debye) Halbwertsbreite $\delta_D(\log(\omega\tau_i)) = 1.144$. Hiermit ist es möglich die Debye-Halbwertsbreite für verschiedene Darstellungen (bzgl. $1/T$, T) aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit (Arrheniusgleichung) zu berechnen:

$$\delta^{1/T}_{D,i} = \frac{2.303\delta_D R}{E'_{a,i}}, \tag{5.23}$$

$$\delta^{T}_{D,i} = \frac{E'_{a,i}}{2.303R}\left[\frac{\delta_D}{(\log(\omega\tau'_{0,i}))^2 - (\delta_D/2)^2}\right]. \tag{5.24}$$

Da eine Verteilung von Relaxationszeiten zu berücksichtigen ist, gilt für den experimentellen Wert immer: $\delta^{T,1/T}_i(M'') > \delta^{T,1/T}_D$ und damit ist also $E'_{a,i}$ eine im doppelten Sinne scheinbare Aktivierungsenergie[9] $E'_{a,i} < E_{a,i}$. Der Quotient aus $\delta_D/\delta_i(M'') = \alpha^E_{Q,i}$ ist

[9]Da die Aktivierungsenergie $E_{a,i}$ auf die Arrheniusgleichung zurückgeht, ist diese schon eine scheinbare Größe. Die Verteilung von Relaxationszeiten bewirkt nun, dass die im Experiment auf der Grundlage des Maxwell-Modells bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie $E'_{a,i} \approx$ Verteilungsparameter$\cdot E_{a,i}$ kleiner ist als die scheinbare Aktivierungsenergie $E_{a,i}$ (Verteilungsparameter< 1).

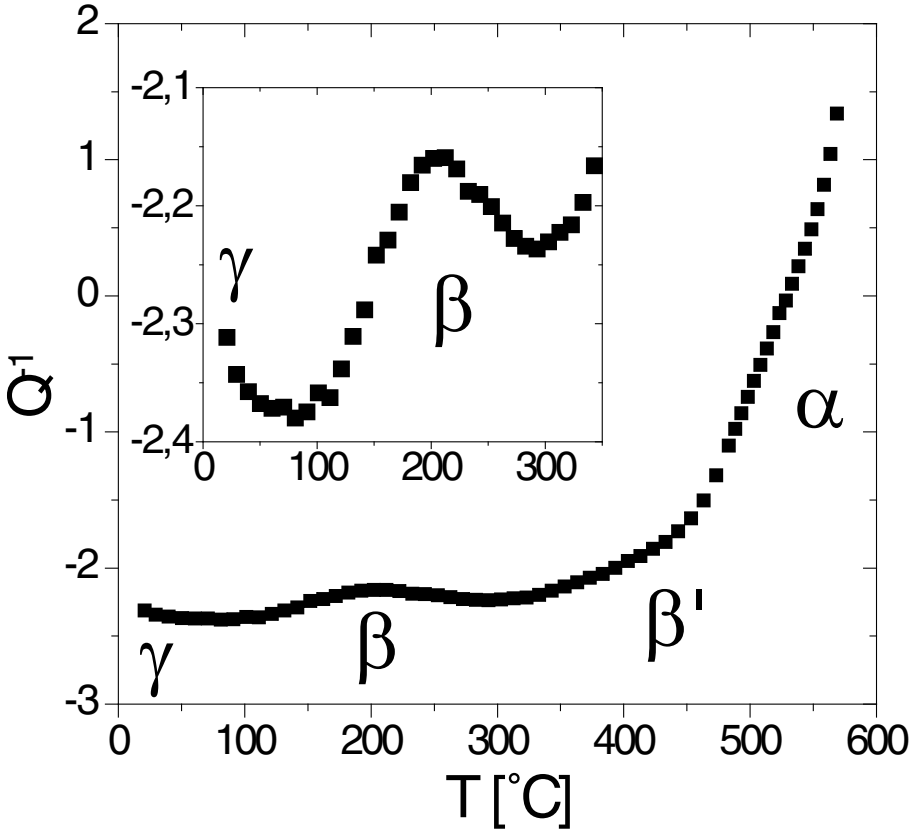


Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung Q^{-1} des $Na_2Si_3O_7$-Glases.

wiederum ein Maß für die Relaxationszeitverteilung. Die Relaxationszeitverteilung wird in den einzelnen empirischen bzw. phänomenologischen Modellen durch unterschiedliche Parameter charakterisiert, die proportional zu α_Q^E (bzw. α_Q^s) sind. An Stelle der Aktivierungsenergie $E'_{a,\alpha}$ kann auch die Fragilität m_{Arr} nach Gleichung (3.151) benutzt werden und (5.25) und (5.26) werden zu

$$\delta_{D,\alpha}^{1/T} = \frac{\delta_D}{\alpha_{Q,\alpha}^E m_{Arr} T_g}, \tag{5.25}$$

$$\delta_{D,\alpha}^{T} = \frac{\delta_D \alpha_{Q,\alpha}^E m_{Arr} T_g}{(\log(\omega\tau'_{0,\alpha}))^2 - (\delta_D/2)^2}. \tag{5.26}$$

Im weiteren wird aus Gründen der Übersichtlichkeit immer δ_i für δ_i^T benutzt, wenn nicht explizit auf die entsprechende Bedeutung hingewiesen wird.

Die innere Reibung Q^{-1} ist unterhalb T_g proportional zum logarithmischen Dekrement $\Lambda_{SP} - \Lambda_P$ bzw. zum Verlustmodul M'', da eine geringe Temperaturabhängigkeit des Speichermodules bei den meisten Gläsern eine gerechtfertigte Annahme ist (Abb. 5.19). Vergleicht man verschiedene Gläser unter einander, dann ist Q^{-1} als Maß für die je Periode dissipierte im Verhältnis zur gespeicherten Energie (vgl. Gleichung (3.34)) eine charakteristische Materialgröße unabhängig von der Art der mechanischen Beanspruchung. Oberhalb T_g steigen die Verluste sehr schnell an und schließlich ist für $\omega\tau_\alpha \ll 1$ nach

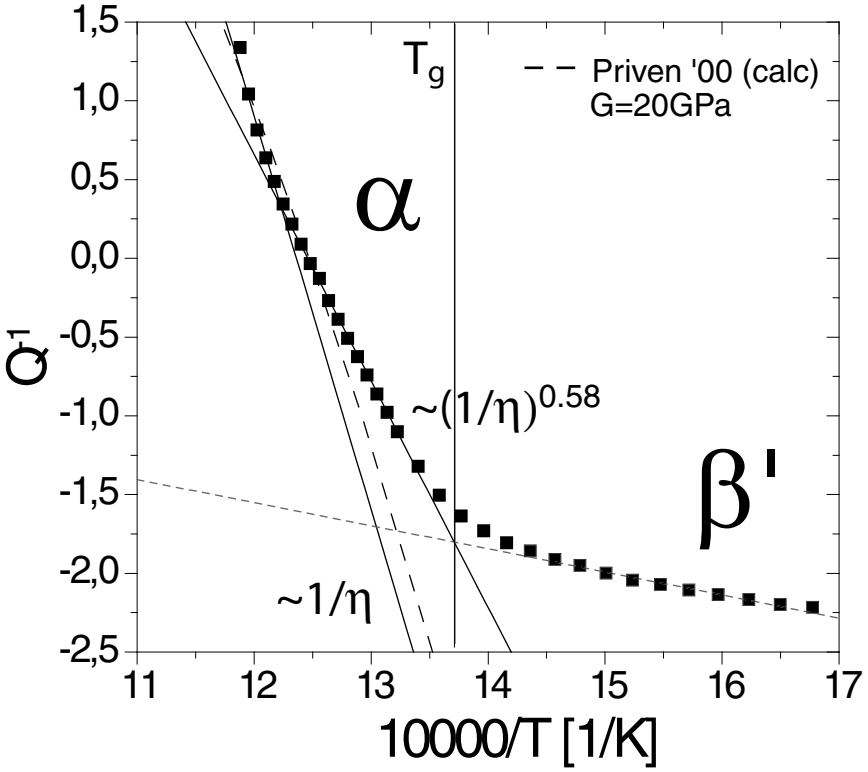


Abbildung 5.19: Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung Q^{-1} des $Na_2Si_3O_7$-Glases im Arrheniusdiagramm. Die Linien stellen Anpassungen in den entsprechenden Temperaturbereichen mit linearen Gleichungen $\log(Q^{-1}) = a_i + b_i x$ dar. Die relaxierte Viskosität ist nur für wenige Messungen zugänglich, wobei es sich bei dem dargestellten Verlauf um ein praktisch ideales Beispiel handelt.

Gleichung (3.43) Q^{-1} umgekehrt proportional zur relaxierten Viskosität[10] η:

$$Q^{-1} = \frac{G_\infty}{\eta_0 \omega} \exp\left(-\frac{E_{a,\alpha}}{RT}\right). \tag{5.27}$$

Damit ist es möglich, die Aktivierungsenergie für viskoses Fließen aus der inneren Reibung zu bestimmen, wenn Messungen oberhalb des mechanischen Glasübergangs vorliegen (Abb. 5.19):

$$\frac{\partial \log(Q^{-1})}{\partial(1/T)} = -\frac{E_{a,\alpha}}{2.303R}. \tag{5.28}$$

In den meisten Fällen muss Q^{-1} im Bereich des mechanischen Glasüberganges durch Gleichung (3.72) dargestellt werden. Der Exponent κ kann aus den Anstiegen $a_\eta = \kappa \cdot a_\alpha$ bzw. Achsenabschnitten $b_\eta = \kappa \cdot b_\alpha$ bestimmt werden. Für das $Na_2Si_3O_7$ erhält man $\kappa = 0.58$.

[10] Da der untersuchte Temperaturbereich relativ schmal ist, ist es immer möglich die Viskosität mittels eines Arrhenius-Ansatzes zu beschreiben.

Parameterübersicht

Prinzipiell ist es möglich die Parameter aus Tabelle 5.1 für die mechanischen Spektren zu ermitteln. Da aber für Temperaturen $T < T_g$ eine Überlagerung mehrerer Prozesse auftritt, sind die Parameter die schwieriger zugänglich sind mit einem $^\flat$ markiert.

Tabelle 5.1: Experimentell bestimmbare Relaxationsparameter

Symbol	Größe	Einheit
M_{RT}	unrelaxierter E-Modul bei RT	GPa
$\partial M'(T)/\partial T$	Abfall des Speichermodules mit der Temperatur	GPa/K
$\partial \log(M')/\partial(1/T)$	Abfall des Speichermodules mit der Temperatur	
$\partial \log(M'')/\partial(1/T)$	Flanken des Verlustmodules (siehe Text)	
T_g	Glasübergangstemperatur bei $\tau_{ex} \approx 300s$	°C
T_{mech}	mechanische Glasübergangstemperatur bei $\tau_{ex} \approx 1.5s$	°C
$T_{m,i}$	Temperatur des i-ten Maximums	°C
$E_{a,i}$	Aktivierungsenergie des i-ten Prozesses	kJ/mol
$E'_{a,i} = \alpha_i E_{a,i}$	scheinbare Aktivierungsenergie	kJ/mol
$^\flat$ s_i	Relaxationsstärke des i-ten Prozesses	GPa
δ_i	Halbwertsbreite des i-ten Relaxationsmaximums	
$^\flat$ δ_i^T	bzgl. Temperaturachse	°C
$^\flat$ $\delta_i^{1/T}$	bzgl. reziproker Temperaturachse	10000/K
$^\flat$ $\alpha_{Q,i}^s$	Verteilungsparameter bzgl. Relaxationsstärke	
$^\flat$ $\alpha_{Q,i}^\delta$	Verteilungsparameter bzgl. Halbwertsbreite	

GMM-Anpassung

In Abschnitt 3.3 sind die verschiedenen Zugänge zur Modellierung der mechanischen Spektren dargestellt. In dieser Arbeit wurde der Ansatz der phänomenologischen fraktionalen Modelle gewählt. Hierzu werden die mechanischen Spektren mittels einer Parallelschaltung von drei Prozessen der Form (3.61):

$$M^*(\omega,\tau) = \sum_{j=1}^{3} \frac{M_{0,j} M_{1,j} (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}}{M_{1,j}(1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j - \beta_j}) + M_{0,j}(i\omega\tau_j)^{\alpha_j}} \tag{5.29}$$

mit $\alpha_j = 1 \bigvee j$ zur Anpassung an die mechanischen Spektren gewählt. Damit erhält man mit der Abkürzung $X_j = M_{0,j}/M_{1,j}$:

$$M^*(\omega,\tau) = \sum_{j=1}^{3} \frac{M_j (i\omega\tau)}{(i\omega\tau)^{1-\beta} + X_j (i\omega\tau) + 1} \tag{5.30}$$

M_j/X_j ist hierbei als E-Modul des Prozesses aufzufassen. Es erfolgt ein viskoelastischer Übergang der einer Relaxationszeitverteilung unterliegt, die durch den β_j-Parameter charakterisiert wird. Schließlich wird durch den Term $(i\omega\tau)$ das viskose Fließen entspre-

chend hoher Temperaturen und langer Beobachtungszeiten bestimmt, wobei der Parameter X_j das Einsetzen des Fließens bestimmt und damit das Maximum im Verlustmodul bei $\approx \log\left(\frac{2}{X}\right)$ festlegt.

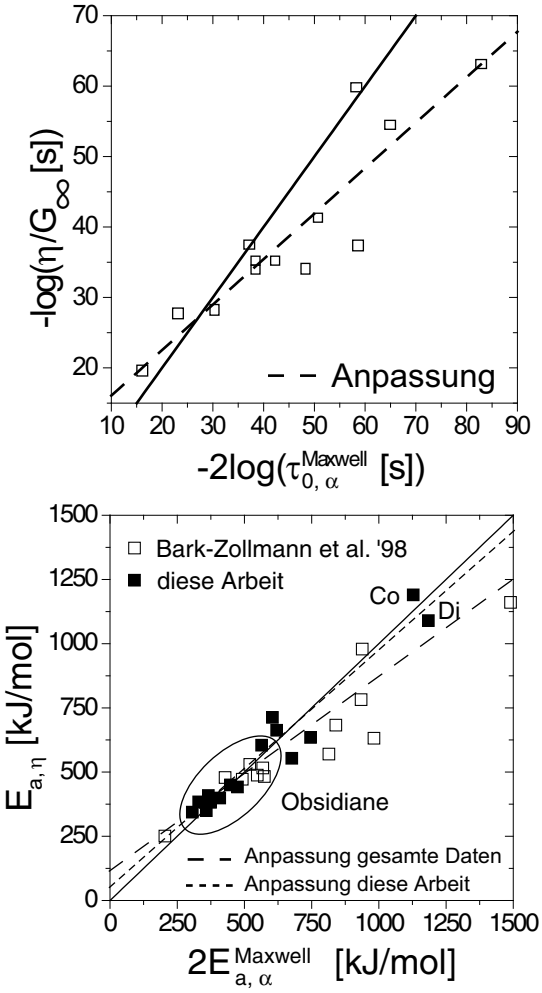


Abbildung 5.20: (unten) Scheinbare Aktivierungsenergie des α-Prozesses bestimmt aus dem Maxwell-Modell $E_{a,\alpha}^{Maxwell}$ gegen die scheinbare Aktivierungsenergie der relaxierten Schmelze aus Viskositätsmessungen $E_{a,\eta}$. (oben) Scheinbarer Vorfaktor des α-Prozesses bestimmt aus dem Maxwell-Modell $\tau_{0,\alpha}^{Maxwell}$ gegen den scheinbaren Vorfaktor der relaxierten Schmelze aus Viskositätsmessungen $\tau_{0,\eta}$ berechnet mittels der Maxwell-Relation (3.41) (Daten aus Bark-Zollmann et al. (1998b) und Abschnitt 11).

Das asymptotische Verhalten ist in der doppelt logarithmischen Darstellung also $\log M^\star(\log(\omega\tau))$ folgendermaßen charakterisiert (Wagner und Heide (2003)):

$$\omega\tau \to \infty \begin{cases} \log(M') & = \log\left(\frac{M_j}{X}\right) \\ \log(M'') & \propto -\beta\log(\omega\tau) \\ \log Q^{-1} & \propto -\beta\log(\omega\tau) \end{cases} \tag{5.31}$$

und

$$\omega\tau \to 0 \begin{cases} \log(M') & \propto (2-\beta)\log(\omega\tau) \\ \log(M'') & \propto \log(\omega\tau) \\ \log Q^{-1} & \propto (\beta-1)\log(\omega\tau) \end{cases} \tag{5.32}$$

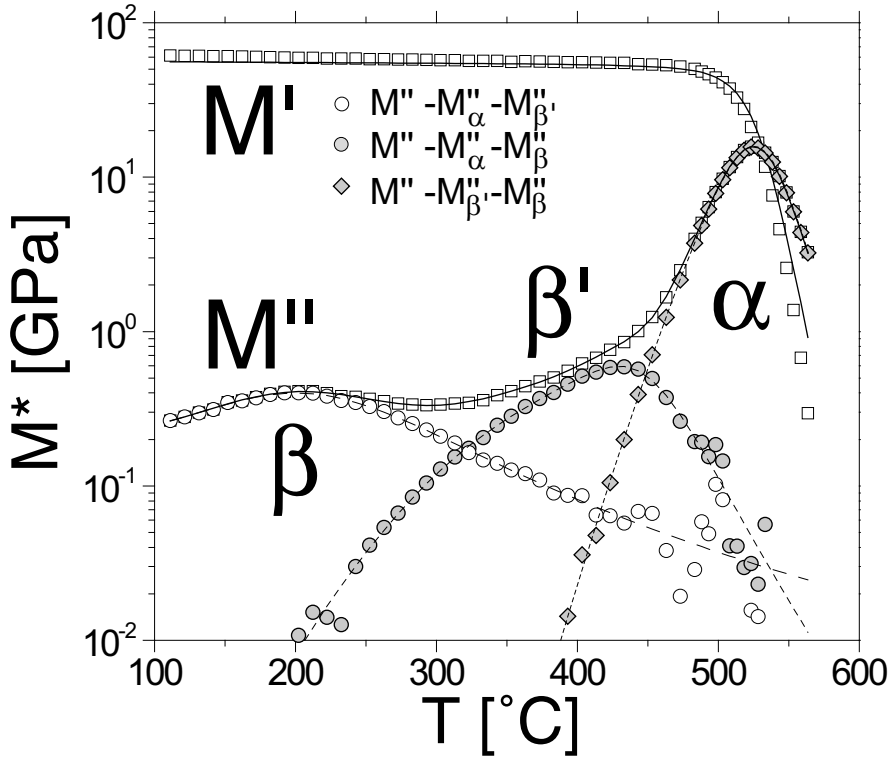


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit des Speicher- M' und Verlustmodules M'' für das $Na_2Si_3O_7$-Glas mit Anpassung des GMM nach Gleichung (5.30) und den entsprechenden Relaxationsprozessen α, β',und β.

Folgende Schritte wurden zur Datenauswertung durchgeführt:

1. Auswahl der drei Temperaturbereiche aus den Parametern nach der oben besprochenen Vorgehensweise [11]: ein Prozess im Glaszustand (β), ein Prozess im Bereich der Glasübergangstemperatur (β') und ein Prozess für den mechanischen Glasübergang (α). Alle drei Prozesse sind im untersuchten Temperaturbereich bei den anorganischen Gläsern zu beobachten.

2. Anpassung des Verlustmodules durch eine Parallelschaltung aus drei Maxwell-Modellen zur Festlegung der Startparameter in Gleichung (5.29) (vgl. Abb. 5.20):

   - Aktivierungsenergie $E_{a,\alpha,\beta'} \approx 2E^{Maxwell}_{a,\alpha,\beta'}$, $E_{a,\beta} \approx E^{Maxwell}_{a,\beta}$ und Vorfaktor $\tau_{0,j} \approx (\tau^{Maxwell}_{0,j})^2$

[11] Die drei Prozesse repräsentieren das mechanische Spektrum, auch wenn die einzelnen Prozessen eine Überlagerung aus mehreren Prozessen darstellen. Eine saubere Trennung dieser Prozesse ist nur durch Anwendung von frequenzabhängigen Messungen möglich.

3. Anpassung der Gleichung (5.29) an den Verlustmodul mittels eines Levenberg-Marquardt Algorithmus (Marquardt (1963)).

4. Anpassung des Speichermodules mit den Parametern aus der Anpassung von M''.

5. Wiederholung der Schritte (2-4) bis der Unterschied in den Parametern nicht größer ist als 10%.

Aus der Anpassung erhält man einen Satz von $5 \cdot i$-Parametern, die teilweise mit unabhängigen Methoden bestimmt werden können (vgl. Tab. 5.29, Wagner und Heide (2002a), Wagner und Heide (2002b)). Der Vergleich zeigt, dass zum einen mit einer Überlagerung mehrerer Prozesse > 3 zu rechnen ist, die jedoch nicht getrennt werden können und zum anderen die Dämpfungseffekte durch die Einspannung der Probe in den Probenzangen in Abhängigkeit vom verwendeten Glas ein starkes Untergrundrauschen dem Messeffekt überlagern und damit die Breite der sekundären Maxima verschmieren (vgl. 5.22). Beide Effekte können sich überlagern, was eine Zuordnung bzw. Referenzmessung eines Glases mit bekannter Dämpfung noch weiter erschwert. Im Modell zeigen sich bei entsprechenden Vorfaktoren in der Größenordnung $\tau_0 \approx \frac{k_B T}{h}$ Verteilungsparameter $< 0,1$, bzw. bei der Wahl der von Roling und Ingram (1998b) vorgeschlagenen Verteilungsparameter in der Größenordnung $\approx 0,3...0,4$ aus $DMTA$-Messungen wesentlich höhere Vorfaktoren $\tau_{0,\beta} > 10^{-6}$ und eine damit verbundene geringere Aktivierungsenergie. Hiermit ist das messtechnische Limit der Anlage vorgegeben.

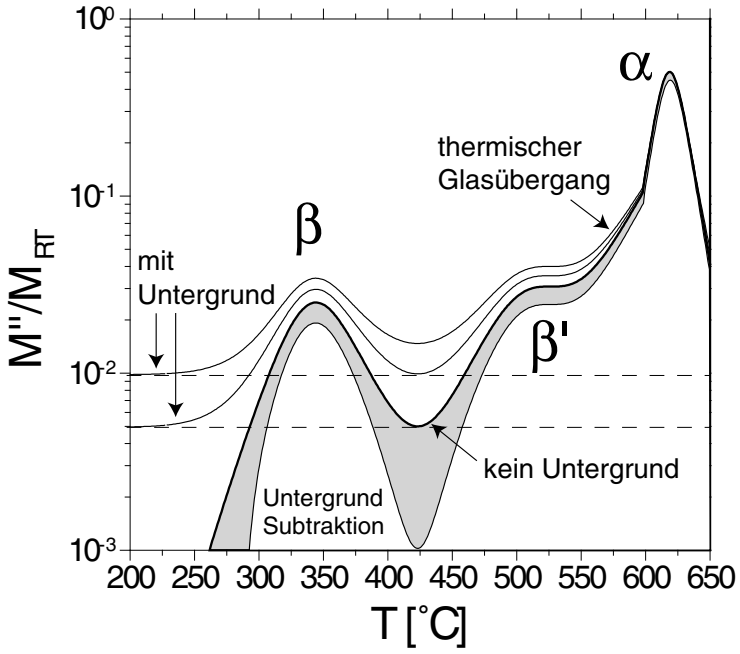


Abbildung 5.22: Einfluss der Stärke des Untergrundes auf die sekundären Relaxationsprozesse berechnet aus der Annahme von drei parallel ablaufenden Maxwell-Relaxationsprozessen unter Berücksichtigung des thermischen Glasübergangs mit unterschiedlich starkem Untergrundrauschen. Einfache Untergrundsubtraktion führt zu einer Verzerrung der mechanischen Spektren. Der schattierte Bereich stellt die Differenz zwischen wahrem und nach Subtraktion erhaltenem Spektrum dar.

Tabelle 5.2: Relaxationsparameter aus der Anpassung des GMM (5.29) und unabhängige Messmethoden zur Beschreibung der einzelnen Parameter.

Parameter	Beschreibung	Methoden/Messungen
$E_{a,\alpha}$	Aktivierungsenergie für viskoses Fließen	Viskosität sowie
$\tau_{0,\alpha}$	Vorfaktor in der Arrheniusgleichung (3.44)	Enthalpie-, Volumenrelaxation,
M_α/X_α	E-Modul des Prozesses	Resonanz, Ultraschall
X_α	Einsetzen des viskosen Fließens	Torsionspendel
β_α	Verteilungsparameter	Enthalpie-, Volumenrelaxation, Temperaturmodulierte-DSC, MD-Simulation, Dynamische Lichtstreuung
$E_{a,\beta'}$	Aktivierungsenergie	DMTA, Diffusion, elektrische Leitfähigkeit
$\tau_{0,\beta'}$	Vorfaktor in der Arrheniusgleichung (3.44)	DMTA, Diffusion, elektrische Leitfähigkeit
$M_{\beta'}/X_{\beta'}$	E-Modul des Prozesses	DMTA, Resonanz, Ultraschall
$X_{\beta'}$	Intensität der Relaxationszeitverteilung	DMTA
$\beta_{\beta'}$	Verteilungsparameter	DMTA, Leitfähigkeit
$E_{a,\beta}$	Aktivierungsenergie	DMTA, Diffusion
$\tau_{0,\beta}$	Vorfaktor in der Arrheniusgleichung (3.44)	DMTA, Diffusion
M_β/X_β	E-Modul des Prozesses	DMTA, Resonanz, Ultraschall
X_β	Intensität der Relaxationszeitverteilung	DMTA, Resonanz
β_β	Verteilungsparameter	DMTA, Resonanz

5.3.2 Torsionsexperimente

In Analogie zu den Biegependelexperimenten wird der komplexe Schermodul $G^\star(\omega, T)$, die innere Reibung $Q^{-1}(\omega, T)$ und die komplexe Scherviskosität $\eta^\star(\omega, T)$ zur Auswertung der mechanischen Spektren benutzt. Die Messungen mit dem Torsionspendel sind auf den mechanischen Glasübergang (Viskoelastizität) beschränkt. Unterhalb von T_g ist es aufgrund des Signal/Rausch-Verhältnisses nicht mehr möglich die hier auftretenden sehr geringen Effekte zu messen.

Durch die Messungen der Frequenzabhängigkeit der Module bei verschiedenen Temperaturen kann entsprechend Gleichung (5.19) die Aktivierungsenergie E_a und Vorfaktor f_0 aus der Verschiebung der Temperatur des Maximums $T_m(f)$ bestimmt werden. Alternativ kann das Relaxationsverhalten durch die Temperaturabhängigkeit der relaxierten Scherviskosität $\eta_r(T) = \lim_{\omega\to 0} \eta'(\omega, T)$ bestimmt werden. Dazu wird der Realteil der komplexen Scherviskosität $\eta'(\omega, T)$ durch eine Cross-Funktion modelliert:

$$\eta'(\omega, T) = \frac{\eta_r(T)}{1 + [\omega\tau(T)]^{n(T)}}, \tag{5.33}$$

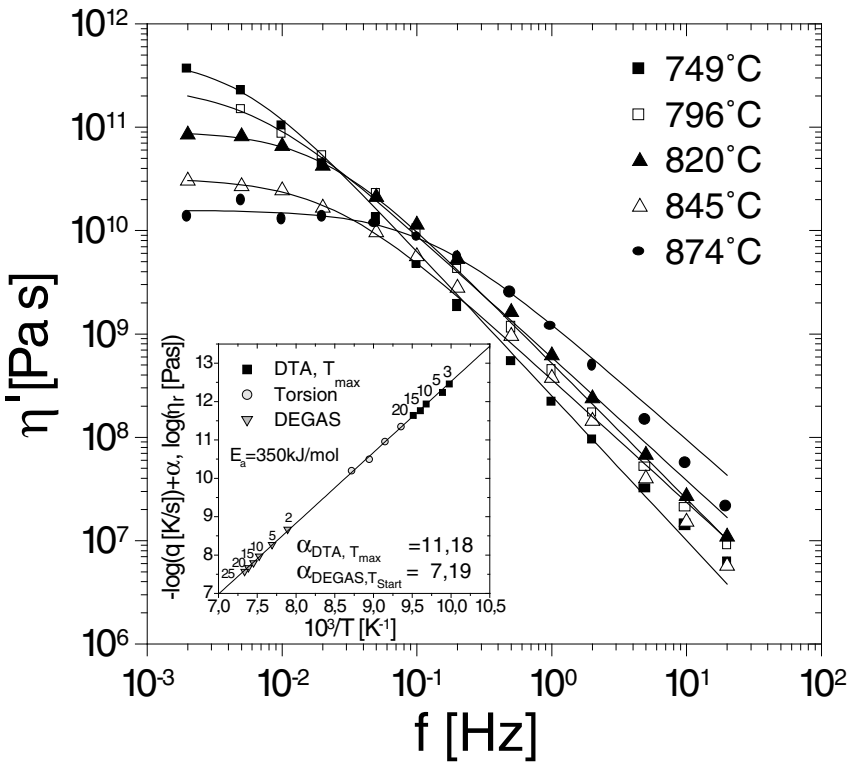


Abbildung 5.23: Realteil der komplexen Scherviskosität η' in Abhängigkeit von der Frequenz f und Temperatur T mit Anpassung des Cross-Models (5.33) sowie Arrheniusdiagramm der relaxierten Scherviskosität η_r und Äquivalenz zwischen Spannungs- und Enthalpierelaxation (Gleichung 2.7, Daten aus Tab. 11.7) für den Obsidian (IKI).

mit der Relaxationszeit $\tau(T)$, der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und dem Cross-Parameter $0 < n \leq 1$ (Verteilungsparameter, Maxwell-Fall mit einer Relaxationszeit für $n = 2$)(Wagner et al. (2003), Müller et al. (2003), Abb. 5.23). Über einen Arrheniusansatz für die Viskosität (3.88) kann nun im untersuchten Temperaturbereich die Viskosität mit einem scheinbaren Vorfaktor η_0 und eine scheinbare Aktivierungsenergie E_a charakterisiert werden. Der Vergleich mit dem Vorfaktor $\omega_0 = 2\pi f_0$ in Gleichung (5.19) zeigt, dass $\eta_0 = \omega_0 G_\infty$ und eine Übereinstimmung in der Aktivierungsenergie thermorheologisch einfacher Gläsern besteht.

Wenn thermorheologisch einfaches (TRE) Verhalten vorliegt, d.h. wenn alle Relaxationszeiten in der Verteilung die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen, kann ein Masterplot für $G^\star(\omega, T)$ bzw. $Q^{-1}(\omega, T)$ konstruiert werden (Abb. 5.24).

Im Masterplot liegen alle Messungen bei verschiedenen Temperaturen durch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$ auf einer Kurve (Time-Temperature-Superposition-Principle ($TTSP$), Zeit-Temperatur-Äquivalenz (Donth (1981))). Es erfolgt die Transformation der Frequenzachse auf die normierte Frequenzachse $\log(\omega\tau)$:

$$f, \tau(T) \rightarrow \log(\omega\tau) = \log\left[\frac{2\pi f \eta_0}{G_\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right] \tag{5.34}$$

Der Verlauf kann wiederum anhand des Speicher- $G'(\omega, T)$ und des Verlustmoduls

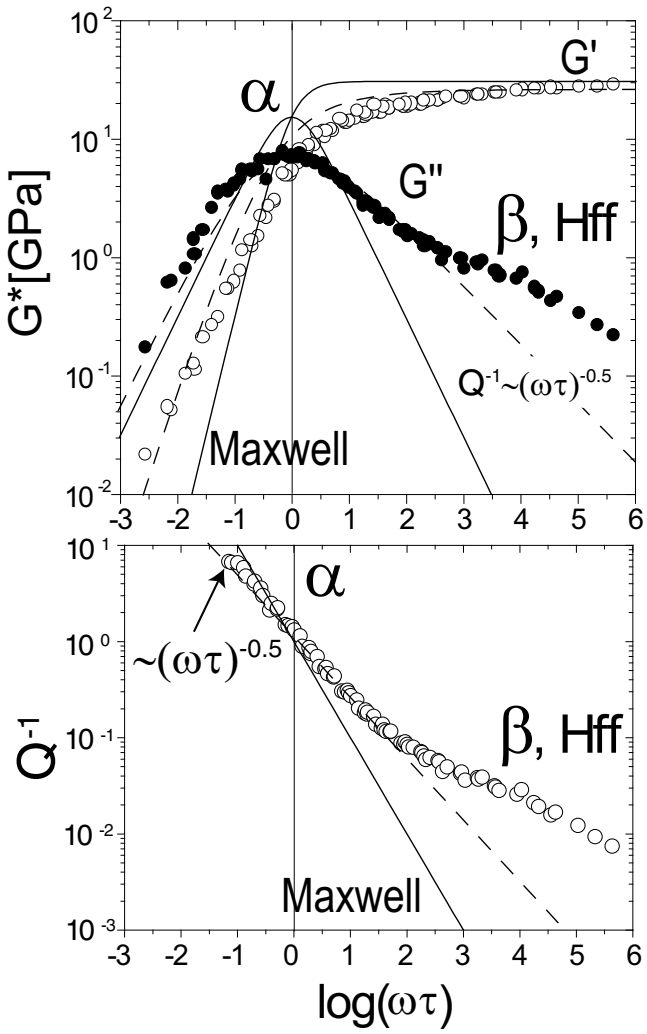


Abbildung 5.24: Masterplot des komplexen Schermoduls $G^\star(\omega, T)$ und der inneren Reibung Q^{-1} aus Konstruktion nach Gleichung (5.19) für einen rhyolitischen Obsidian (IKI). Eingezeichnet das Maxwell-Modell und das Potenzgesetz $Q^{-1} = (\omega\tau)^{-0.5}$ (vgl. Gleichung (3.72) und (3.75))

$G''(\omega, T)$ charakterisiert werden. Im Masterplot wird die Abweichung des viskoelastischen α-Prozesses vom einfachen Maxwell-Verhalten deutlich. Die Halbwertsbreite kann in Analogie zu den Biegependelexperimenten bestimmt werden. Ebenfalls ist bei geringen Temperaturen bzw. bei hohen Frequenzen im Verlustmodul $G''(\omega, T)$ der Hff sichtbar, der einem β-Prozess zugeordnet werden kann.

Ein weiterer Vorteil dieser Darstellung besteht in der Bestimmung der Abhängigkeit der Flanken in logarithmischer Darstellung von der normierten Frequenz $\log(\omega\tau)$. Untersucht werden lineare Bereiche mit einer Gleichung der Form $\log(Y) = A + \alpha_Y \log(\omega\tau)$ ($Y = G', G'', Q^{-1}$). Für den Maxwell-Fall erhält man:

$$n_{G'} = \begin{cases} 2 & \log(\omega\tau) < 1 \\ 0 & \log(\omega\tau) > 1 \end{cases} \qquad n_{G''} = \begin{cases} 1 & \log(\omega\tau) < 1 \\ -1 & \log(\omega\tau) > 1 \end{cases} \qquad \alpha_{Q^{-1}} = -1 \tag{5.35}$$

Die Beobachtungen zeigen, dass für die meisten Gläser (im Glaszustand, Glasüber-

gangsbereich und der Schmelze) eine Abweichung von diesem Verhalten auftritt (vgl. Bagdassarov und Dingwell (1993).

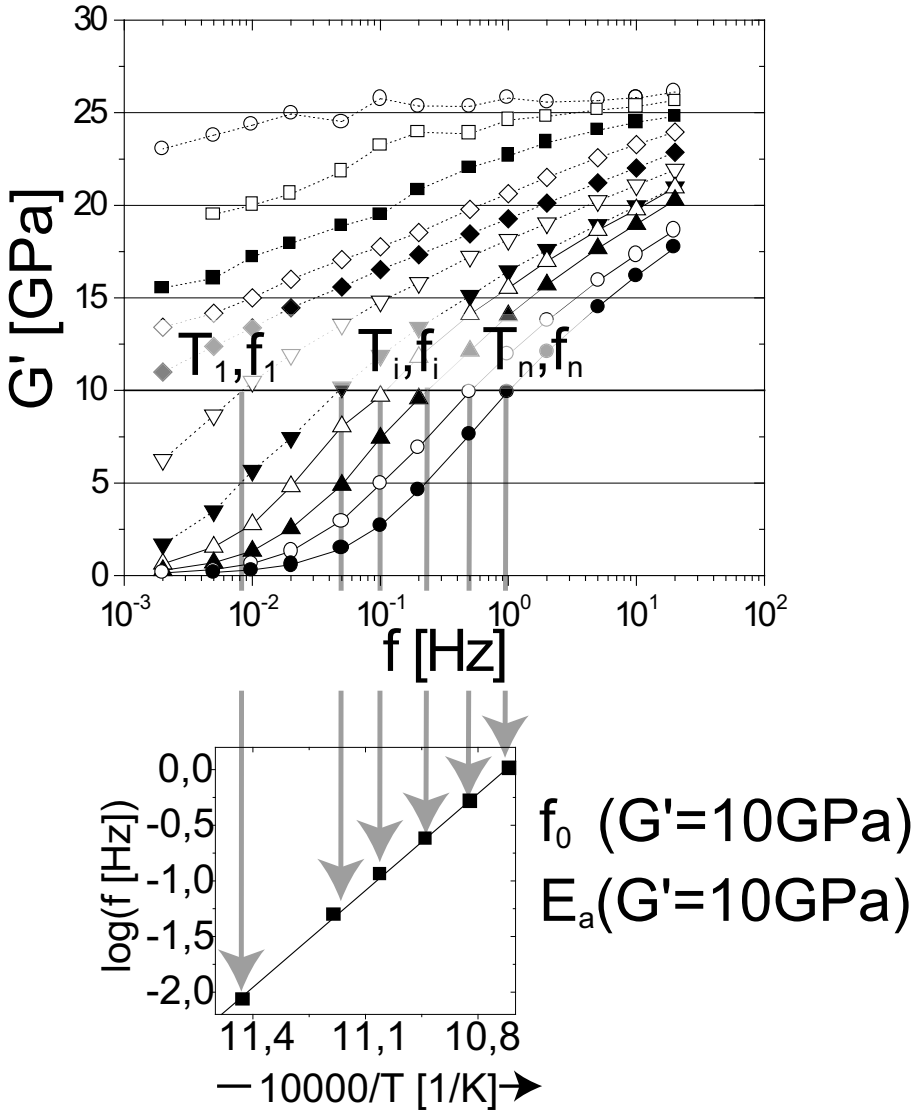


Abbildung 5.25: Prinzip der Konstruktion der Masterkurve mittels des Speichermodules $G' = 10$GPa für das Ausgangsglas der Glaskeramik JenitII.

Bei thermorheologisch komplexen Materialien (TRK) weisen die einzelnen Relaxationszeiten die zur Verteilung beitragen, unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten auf, was sich deutlich in der Cole-Cole-Darstellung zeigt (Abb. 5.26). Das $TTSP$-Konzept ist nicht anwendbar. Es ist jedoch möglich, Gleichung (5.19) für die Temperaturabhängigkeit verschiedener konstanter Punkte auf den Kurven des Speicher- G' oder Verlustmoduls G'' bzw. der inneren Reibung Q^{-1} anzuwenden (vgl. Abb. 5.25). Damit erhält man jeweils eine Quasi-Masterkurve für die entsprechenden Werte mit den Parametern $f_0(Y)$ und $E_a(Y)$ (Abb. 5.27). In der Darstellung 5.27 wird der Unterschied zwischen thermorheologisch einfachem und komplexen Verhalten deutlich. Die Aktivierungsenergie des TRE rhyolitischen Glases ist über einen weiten Temperaturbereich konstant $\approx 400kJ/mol$ wohingegen E_a

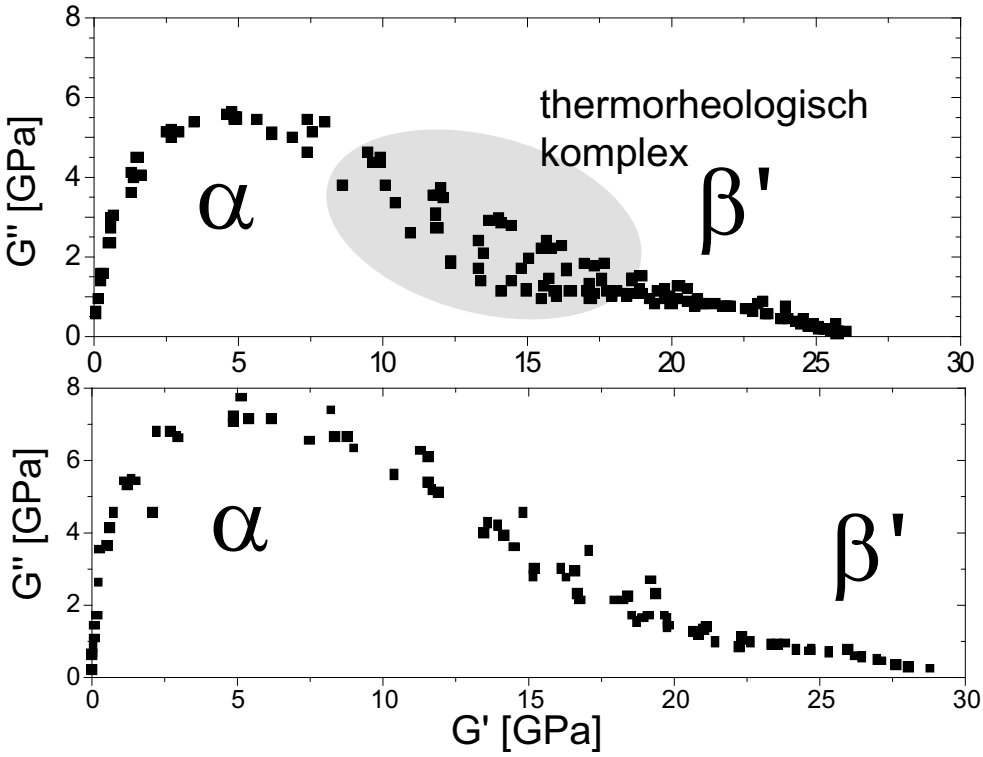


Abbildung 5.26: Darstellung des komplexen Schermodules $G^{\star}(\omega, T)$ in der Gauss'schen Zahlenebene. (oben) TRK-Glas JenitIIA und (unten) TRE-Glas rhyolitischer Obsidian (IKI).

des TRK-Glases $JenitIIA$ sehr stark $(250 - 750)kJ/mol$ bis zum Maximum im Verlustmodul G''_{max} ansteigt, um dann oberhalb auf einen Wert $\approx 550kJ/mol$ wieder abzufallen. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass sich ein sehr stark ausgeprägter β-Prozess mit dem α-Prozess überlagert. Da es sich bei $JenitIIA$ um ein Multikomponentenglas handelt, ist davon auszugehen, dass der β-Prozess eine Überlagerung mehrerer Prozesse darstellt: kooperative Bewegung von M_g^{2+}, F^- und O^{2-} Ionen. Da bei dem untersuchten Glas ebenfalls Phasentrennungserscheinungen festgestellt werden (GEBHARDT (1999)), kann davon ausgegangen werden, dass aus der Änderung der Größe und Art struktureller Einheiten das TRK-Verhalten folgt.

In Äquivalenz zu den Biegependelexperimenten können wiederum eine Reihe von Parametern experimentell bestimmt werden. Da der Schwerpunkt der Untersuchungen natürliche Gläser also rhyolitische Obsidiane sind, kann man TRE voraussetzen (WEBB (1992), BAGDASSAROV und DINGWELL (1993), BAGDASSAROV ET AL. (1993), WEBB (1997)). Die Auswertung des Speicher G' und Verlustmoduls G'' kann anhand der Masterkurve durchgeführt werden. Die Betrachtungen werden anhand der normierten Frequenzachse $\log(\omega\tau)$ diskutiert.

Der Speichermodul G' nimmt im Bereich $\omega\tau >> 1$ (also im Glaszustand) schwach mit $\log(\omega\tau)$ ab. Es ergibt sich der unrelaxierte Schermodul

$$G_\infty = \lim_{\log(\omega\tau)\to\infty} G'(\omega, \tau) \tag{5.36}$$

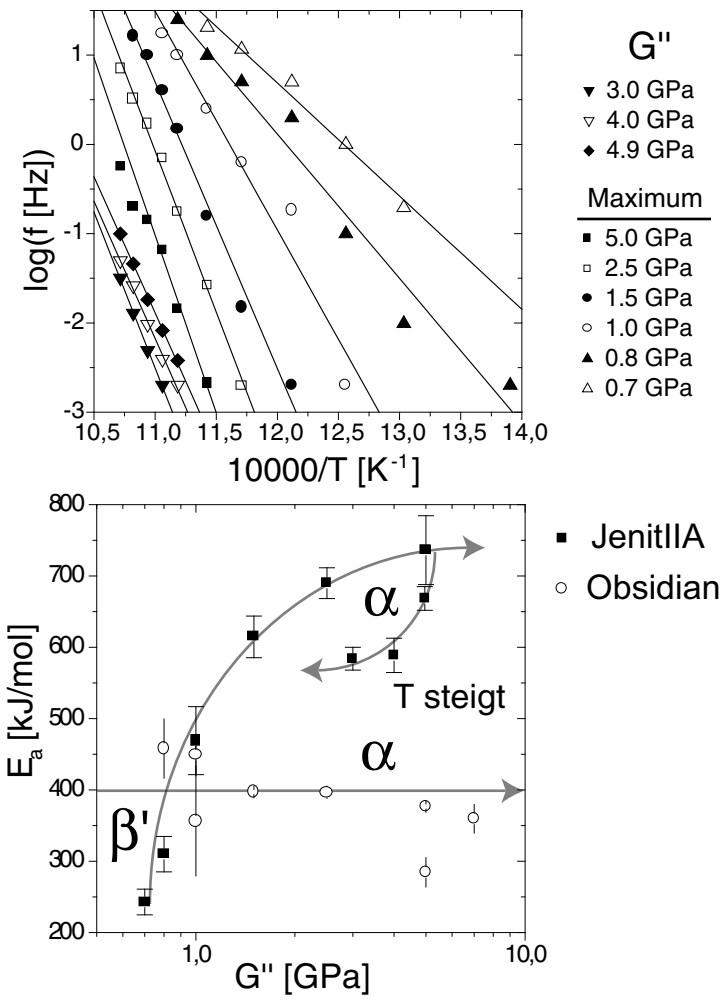


Abbildung 5.27: (oben) Arrheniusdarstellung, Frequenz f aufgetragen gegen die reziproke Temperatur $1/T$ für konstante Werte des Verlustmoduls G'' und (unten) quasi-Aktivierungsenergie E_a gegen den Verlustmodul G'' des TRK-Glases JenitIIA im Vergleich zum rhyolitischen TRE-Glas (IKI).

oder kurz Schermodul des Glases G, der als eine Materialkonstante aufgefasst werden kann (vgl. Abschnitt 3.4). Mit dem Torsionspendel kann G mit einer Genauigkeit von $\approx 10\%$ bestimmt werden. Die schwache Abnahme mit $\omega\tau$ kann charakterisiert werden durch $\partial G/\partial \log(\omega\tau)$ bzw. mit

$$n_{G'} = \frac{\partial \log G'}{\partial \log(\omega\tau)}. \tag{5.37}$$

Im (mechanischen) Glasübergangsbereich erfolgt eine drastische Abnahme von G' bis schließlich für $\omega\tau << 1$ der Bereich der relaxierten Scherviskosität erreicht ist, bei dem der Speichermodul verschwindet. n ändert sich im Vergleich zum Maxwell-Modell (5.35) in folgender Weise:

$$n_{G'} = \begin{cases} \approx 0 & \text{für} \quad \omega\tau >> 1 \\ \approx 1 & \text{für} \quad \omega\tau << 1 \end{cases}. \tag{5.38}$$

Der Verlustmodul G'' hat ein α-Maximum mit dem Maximalwert bei $\omega\tau = 1$. Im Bereich $\omega\tau >> 1$ tritt ein schwach ausgeprägter β-Prozess auf, der im Verlauf des Speichermodules innerhalb der Fehlergrenzen der Torsionsmaschine nicht aufgelöst werden kann. Die Form des α-Maximums ist asymmetrisch und die Flanken

$$n_{G''} = \frac{\partial \log G''}{\partial \log(\omega\tau)}. \tag{5.39}$$

haben im Vergleich zu (5.35) folgende typische Werte:

$$n_{G''} = \begin{cases} \approx -0.5 & \text{für} \quad \omega\tau >> 1 \\ \approx 1 & \text{für} \quad \omega\tau << 1 \end{cases}. \tag{5.40}$$

Bei der Betrachtung der inneren Reibung Q^{-1} führen somit die Bedingungen (5.37) und (5.39) auf eine Unabhängigkeit von $\log(\omega\tau)$ für $\omega\tau << 1$.

Weitere charakteristische Größen sind die Halbwertsbreite bzgl. der Frequenzachse δ_f und die Relaxationsstärke s_G. Die Quotienten $\alpha_f = \delta_D/\delta_f$ und $\alpha_G = s_D/s_G$ stellen wiederum ein Maß für die Verteilung von Relaxationszeiten dar.

GMM-Anpassung

Mit dem fraktionalen Maxwellmodell ist es in Analogie zum komplexen Elastizitätsmodul (3.61) möglich, den komplexen Schermodul zu beschreiben:

$$G^*(\omega,\tau) = \frac{G_0 G_1 (i\omega\tau)^\alpha}{G_1(1 + (i\omega\tau)^{\alpha-\beta}) + G_0(i\omega\tau)^\alpha}. \tag{5.41}$$

Die Schermodulde G_0 und G_1 sind äquivalent zu den E-Modulen. Die Parameter α, β und τ sind identisch mit den Parametern aus Gleichung (3.61). Es besteht hierbei einerseits die Möglichkeit $G^\star$ bzgl. $x = \log(\omega\tau)$ anzupassen:

$$G^*(\omega,\tau) = \frac{G_0 G_1 (i10^x)^\alpha}{G_1(1 + (i10^x)^{\alpha-\beta}) + G_0(i10^x)^\alpha}, \tag{5.42}$$

also in der Masterkurve mit den Parametern G_0, G_1, α, β (Abb. 5.28 (a)) oder andererseits bzgl. der Frequenz f mit den Parametern $G_0(T), G_1(T), \alpha(T), \beta(T)$ und $\tau(T)$ (Abb. 5.28 (b)). Zur Anpassung einer Parallelschaltung mehrerer fraktionaler Elemente (Berücksichtigung eines β'-Prozesses) ist der zugängliche Frequenz-Temperaturbereich zu schmal. Die vier (fünf) freien Parameter reduzieren sich damit in den meisten Fällen auf zwei (drei), da man $\alpha = 1$ und $\frac{G_0}{G_1} \approx 1$ setzen kann. Die Anpassung erfolgt wiederum mit einem Levenberg-Marquardt Algorithmus. Die so durchgeführte Anpassung liefert wichtige Hinweise auf die Temperaturabhängigkeit der GMM-Parameter.

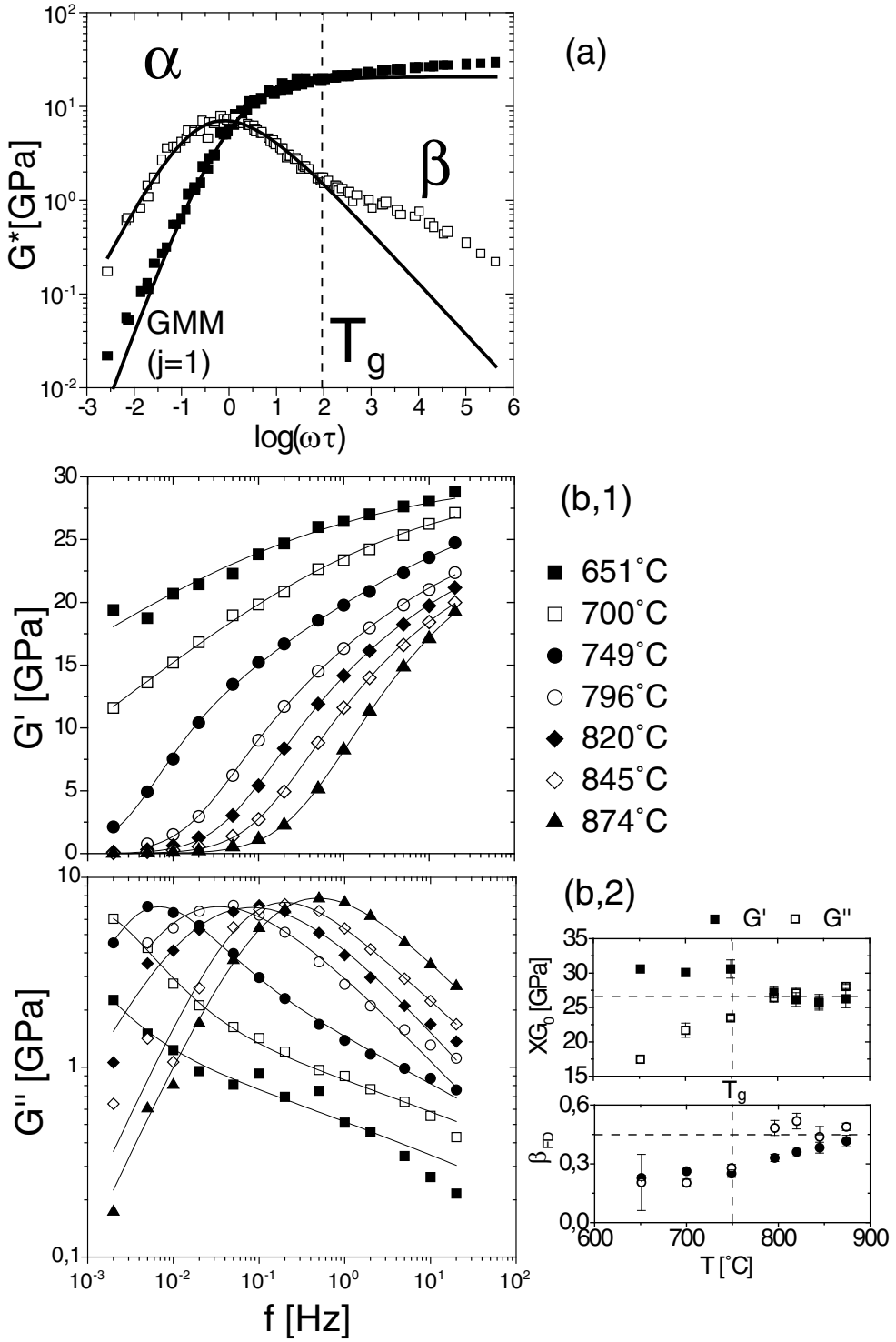


Abbildung 5.28: (a) Masterplot des komplexen Schermoduls $G^\star(\omega, T) = G' + iG''$ aus Konstruktion nach Gleichung (5.19). (b) $G^\star$ in Abhängigkeit von der Frequenz f für verschiedene Temperaturen T. (b,1) Speichermodul G' und (b,2) Verlustmodul G'' am Beispiel des Glases IKI. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung des GMM nach Gleichung (5.41) dar.

Kapitel 6

Messergebnisse

6.1 Vulkanische Gläser

In Abb. 6.1 ist der Speichermodul $M'(T)$ für die untersuchten vulkanischen Gläser dargestellt. Alle Obsidiane haben einen relativ ähnlichen Verlauf. Eine Abweichung vom allgemeinen Trend zeigt die LIP-Probe aufgrund starker Blasenbildung. Hierbei kann speziell im Speichermodul ein langgezogener Glasübergang beobachtet werden.

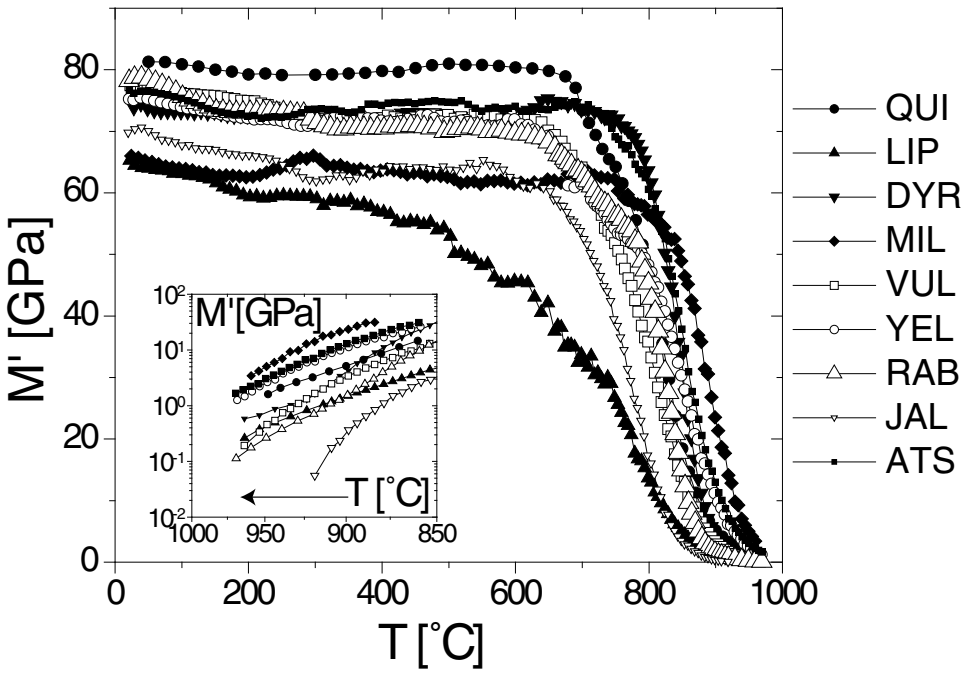


Abbildung 6.1: Speichermodul M' in Abhängigkeit von der Temperatur für die untersuchten Obsidiane sowie (innerhalb) der Hochtemperaturverlauf des Speichermoduls.

Der E-Modul M_{RT} der Obsidiane variiert innerhalb eines schmalen Bandes: (70 ± 10)GPa und liegt damit im Bereich des mittleren E-Modules 70GPa von anorganischen Gläsern (vgl. Abschnitt 3.4). Es zeigt sich, dass ein Trend zwischen dem Wassergehalt

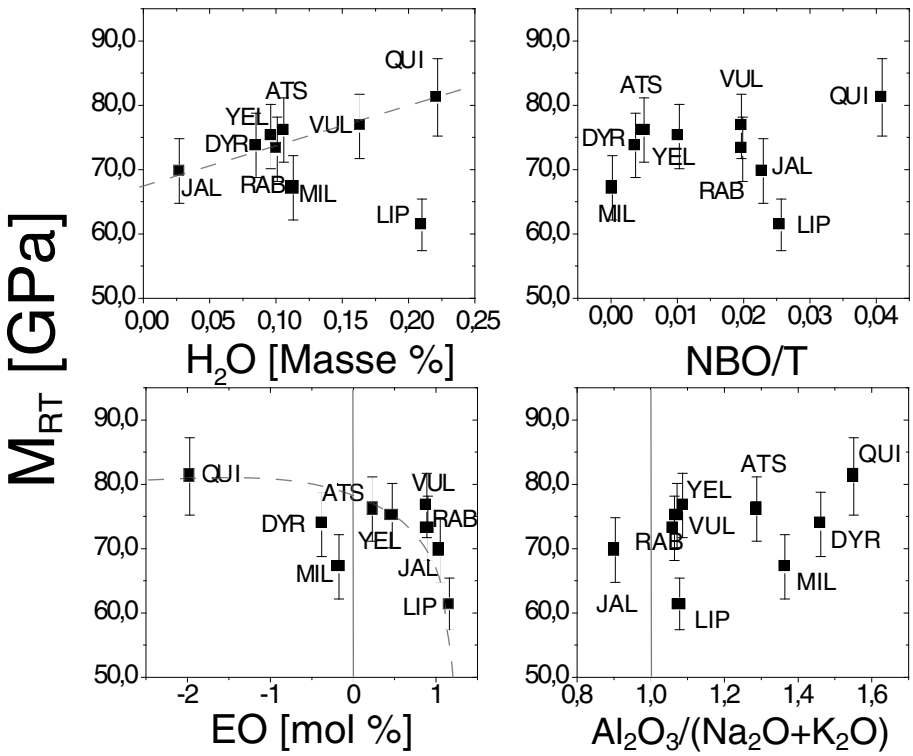


Abbildung 6.2: Abhängigkeit des E-Modules M_{RT} von der chemischen Zusammensetzung (NBO/T nach (2.12) sowie EO und AI^{-1} nach Tab. 9.1 im Anhang 9.4) sowie dem Wassergehalt für die untersuchten Obsidiane. Die eingezeichneten Linien sind als schematische Andeutung eines Trends zu verstehen.

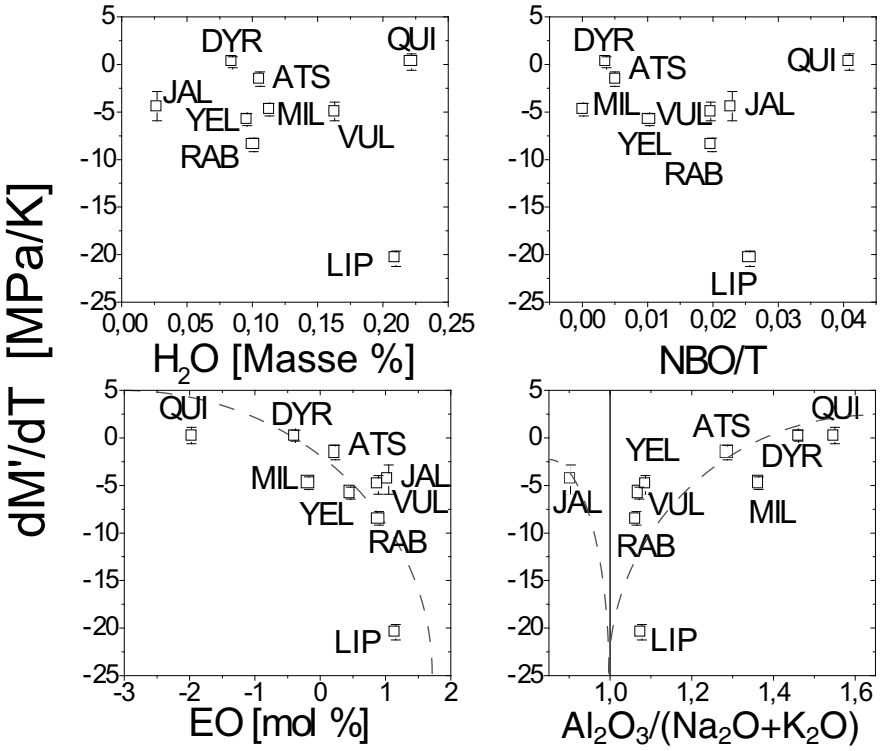


Abbildung 6.3: $\frac{\partial M'}{\partial T}$ in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sowie dem Wassergehalt. Die eingezeichneten Linien sind als schematische Andeutung eines Trends zu verstehen.

der Gläser und dem E-Modul besteht (Abb. 6.2). Eine Ausnahme bildet die LIP-Probe. Zwischen NBO/T bzw. $Al/Alkali$ und M_{RT} können keine eindeutigen Zusammenhänge gefunden werden, wohingegen sich eine Abhängigkeit vom Überschussoxid andeutet.

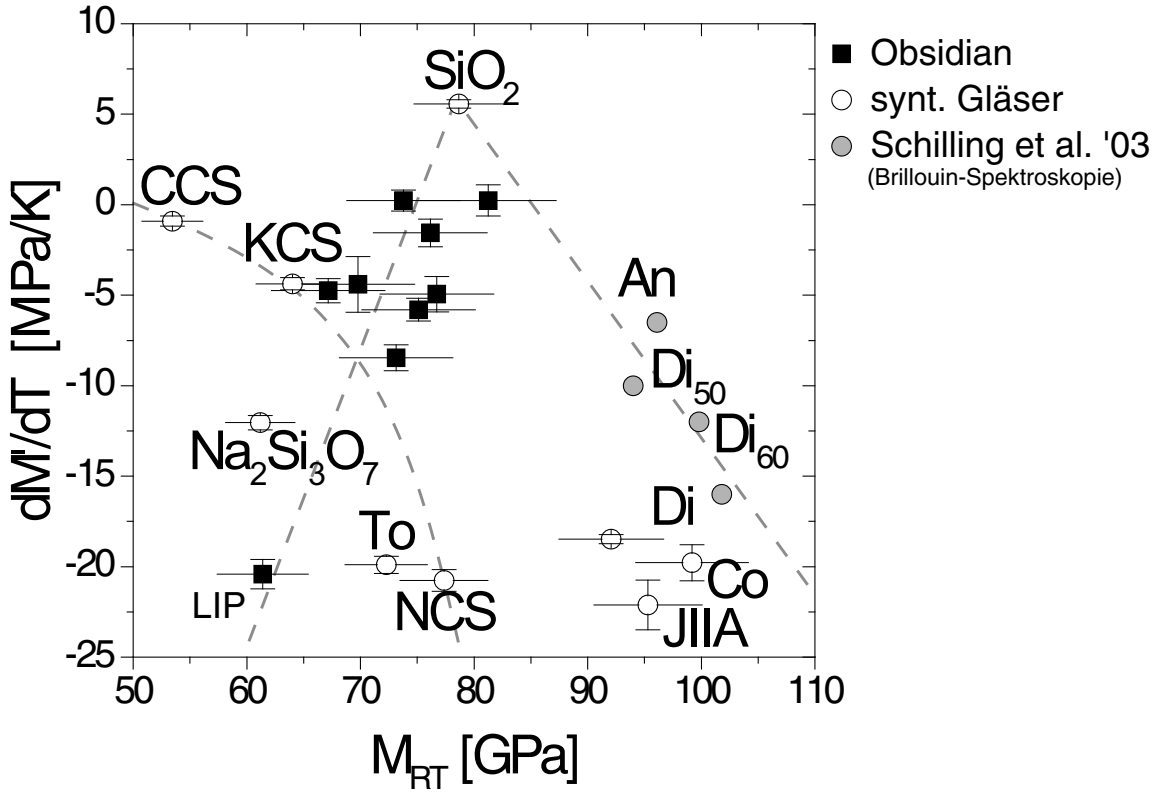


Abbildung 6.4: E-Modul bei Raumtemperatur M_{RT} aufgetragen gegen $\frac{\partial M'}{\partial T}|_{T<T_g}$ unterhalb T_g für die natürlichen und synthetischen Gläser. Die eingezeichneten Linien veranschaulichen lediglich Trends.

Unterhalb T_g ist der Speichermodul durch eine sehr geringe Abnahme charakterisiert (vgl. Abb. 5.14). Teilweise ist eine stufenförmige Abnahme des Speichermodules infolge eines Relaxationsübergangs zu beobachten (Abb. 6.1 RAB-Probe). Da jedoch die Messgenauigkeit unterhalb T_g ca. (5-10)% ist, können quantitative Aussagen wenn, dann lediglich mittels des Verlustmoduls bzw. der inneren Reibung zur Stärke s_{ex} der Übergänge gewonnen werden (siehe Abschnitt 7.1).

In Abb. 6.3 ist zu erkennen, dass für die untersuchten Obsidiane kein eindeutiger Zusammenhang zwischen $\frac{\partial M'}{\partial T}|_{T<T_g}$ und dem Wassergehalt bzw. dem Verhältnis NBO/T besteht. Deutlich zu erkennen ist jedoch ein Trend im Hinblick auf EO bzw. dem Verhältnis $Al/Alkali$. Mit steigendem Überschussoxid nimmt $\frac{\partial M'}{\partial T}$ ab. Bei einem Verhältnis von $Al/Alkali = 1$ deutet sich ein Minimum an. Das würde bedeuten, dass deutlich peralkaline und peraluminöse Obsidiane ähnlich flache Temperaturabhängigkeiten im Speichermodul $T < T_g$ aufweisen. Abb. 6.4 zeigt das Auftreten der Obsidiane in der Darstellung M_{RT} gegen $\frac{\partial M'}{\partial T}|_{T<T_g}$ im Vergleich zu anderen synthetischen silikatischen Gläsern. Es deuten sich Trends an, die durch die eingezeichneten Linien verdeutlicht werden. SiO_2-Glas stellt in dieser Darstellung eine Art Fixpunkt dar, um den sich die Gläser der verschiedenen chemischen Zusammensetzungen gruppieren. Die Obsidiane zeigen eine nahezu lineare

Zunahme von $\frac{\partial M'}{\partial T}$ mit steigendem E-Modul.

Im Intervall $T_g \leq T \leq T_m$ weisen die Proben eine lineare Abnahme von M' auf und unterhalb T_m erfolgt der Übergang zur viskosen Schmelze, wobei kein Plateau beobachtet wird (vgl. Abb. 6.1). Die drei Bereiche werden entsprechend der in Abschnitt 5.3 angegebenen Gleichungen (5.16) und (5.17) charakterisiert (Tab. 11.6). Die Änderung des Anstieges bei der Glasübergangstemperatur wird durch die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit $\tau(T)$ bestimmt und ist im wesentlichen eine Funktion der chemischen Zusammensetzung und des Wassergehaltes. Da die Messungen isotherm durchgeführt werden, hat die thermische Vorgeschichte keinen Einfluss auf T_g.

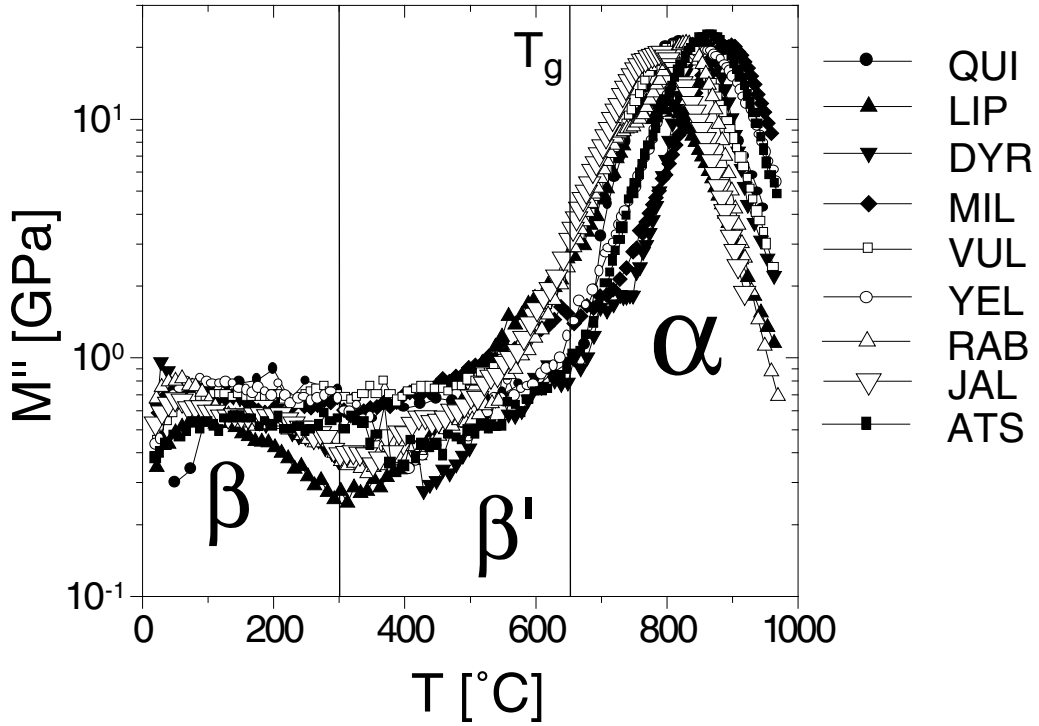


Abbildung 6.5: Verlustmodul M'' in Abhängigkeit von der Temperatur für die untersuchten Obsidiane.

Der Verlustmodul M'' der vulkanischen Gläser ist in Abb. 6.5 und 6.6 dargestellt. Das mechanische Spektrum kann im wesentlichen in drei Bereiche aufgeteilt werden, die Relaxationsprozesse[1] charakterisieren: (β) Tieftemperaturbereich (RT-300°C), (β') Bereich um T_g und (α) viskoelastischer Glasübergang.

Abb. 6.7 zeigt die Spektren unterhalb T_g. Durch eine Skalierung der Spektren auf T_m wird deutlich, dass der Temperaturverlauf für die verschiedenen Gläser ähnlich ist. Es kann unterschieden werden in zwei Typen: (a) relative Temperaturunabhängigkeit des β-

[1]Bei dieser Einteilung wird die Nomenklatur, die am Beispiel des $Na_2Si_3O_7$-Glases in Abschnitt 5.1 eingeführt wurde entsprechend auf die Effekte, die bei den Obsidianen beobachtet werden, angepasst. Da es sich um ein Multikomponentenglas handelt, stellen die Relaxationsprozesse Überlagerungen aus mehreren Effekten dar.

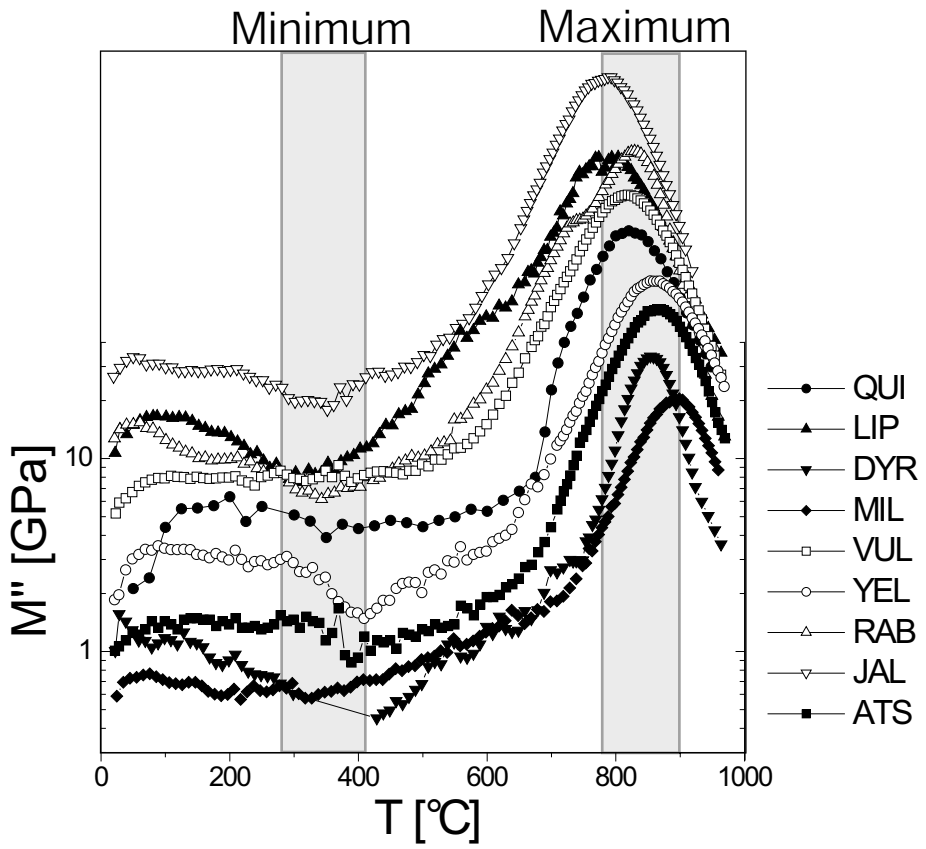


Abbildung 6.6: Zur Veranschaulichung des Temperaturverlaufes der einzelnen Obsidiane wurden die Daten entlang der y-Achse verschoben.

Prozesses[2] von M'' mit einer mittleren Amplitude von $0,7$GPa (QUI, MIL, VUL) und (b) einem Minimum in $M''(T)$ bei $T - T_m = -450°C$ (LIP, DYR, YEL, RAB, JAL, ATS). Der β'-Übergang weicht lediglich für den MIL-Obsidian vom allgemeinen Trend ab. Die Temperaturen der Minima T_{min} und Maxima $T_{\beta,max}$ und die Werte der inneren Reibung sind in Tab. 7.2 in Abschnitt 7.2 zusammengestellt. Da die Intensität der Effekte und das Signal/Rausch-Verhältnis entsprechend gering ist, werden alle Prozesse zur Beschreibung mit dem GMM als ein β-Prozess aufgefasst. Jedoch ist es im Fall der Gläser RAB, JAL, LIP, YEL und ATS möglich eine Differenzierung in zwei sich überlagernde Relaxationsübergänge vorzunehmen, auf die im Abschnitt 7.2 näher eingegangen wird. Diese Überlagerung wird mittels zwei (symmetrischen) Lorentz-Funktionen der Form:

$$Q^{-1}(T) = Q_0^{-1} + \frac{2A}{\pi}\frac{w}{4(T-T_m)^2 + w^2} \tag{6.1}$$

mit den Parametern Q_0^{-1}, A, w und T_m an die innere Reibung Q^{-1} angepasst. Es können keine systematischen Abhängigkeiten zwischen diesen Parametern und der chemischen Zusammensetzung bzw. dem Wassergehalt gefunden werden.

Die vulkanischen Gläser können entsprechend des α-Prozesses ebenfalls in verschiedene Gruppen eingeteilt werden (Abb. 6.8). Durch die Skalierung der Temperaturachse mit

[2]Hier ist mit einer Überlagerung mehrerer Prozesse zu rechnen, also ein sehr breiter β-Übergang der den β'-Prozess überlagert.

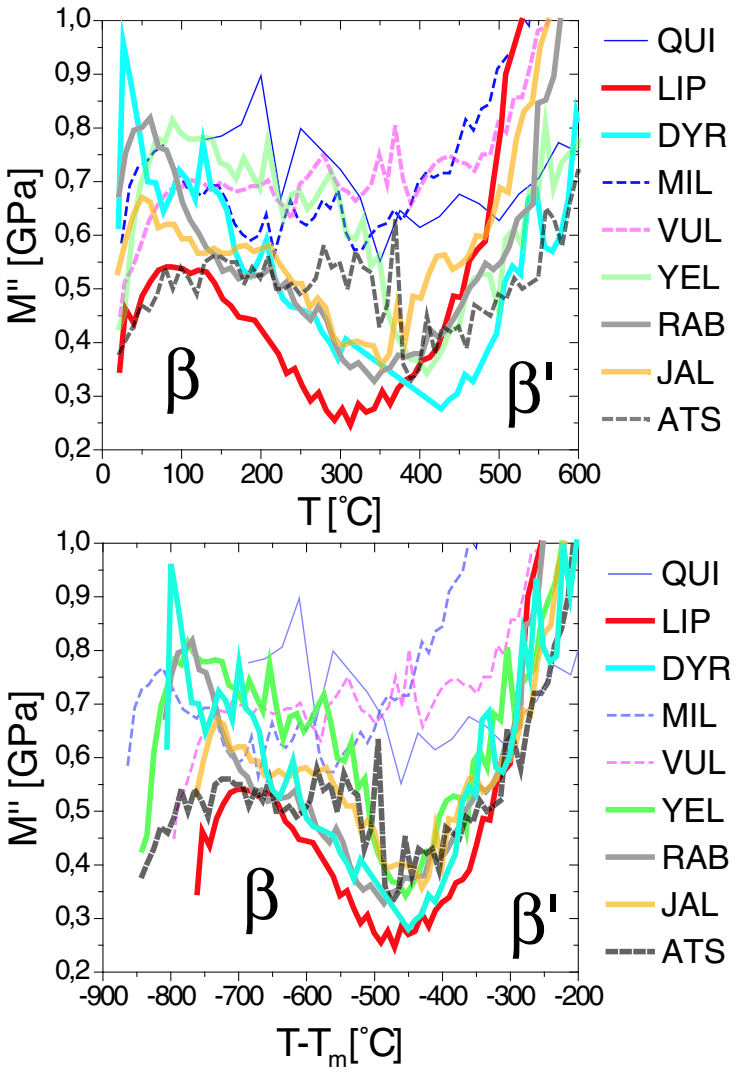


Abbildung 6.7: Verlustmodul M'' in Abhängigkeit von (oben) der Temperatur und (unten) der mit T_m skalierten Temperatur $T - T_m$ für den Bereich $T < T_g$.

der Temperatur der Maxima T_m ergibt sich für die große Gruppe der Obsidiane (MIL, VUL, YEL, JAL und ATS) eine Masterkurve, die ein Indiz für die ähnlichen rheologischen Eigenschaften dieser Obsidiane ist. Abweichungen vom generellen Verlauf zeigen die Proben DYR und LIP. DYR hat mit $\delta_\alpha = 84°C$ eine wesentlich geringere Halbwertsbreite und steilere Flanken $m_1 = 2.04$, $m_2 = -1.56$ als die Gläser, die dem allgemeinen Verlauf folgen ($\delta_\alpha \approx 140°C$ und $1.1 < m_1 < 1.5$, $-1 < m_2 < -0.6$). LIP dagegen weist einen deutlich größeres $\delta_\alpha = 154°C$ und geringe Flankensteilheit $m_1 = 1.04$, $m_2 = -0.66$ auf. Dieser Obsidian hat die geringste Relaxationsstärke $s_\alpha = 12GPa$ und $s_D = 27GPa$ ($s_\alpha^{Mittel} = 20.4GPa$ und $s_D^{Mittel} = 35.5GPa$). Der RAB Obsidian ist durch eine ausgeprägte Schulter[3] gekennzeichnet, die einen weiteren Relaxationsprozess andeutet. Bei der Auswertung der Spektrenbreite musste der Schultereffekt korrigiert werden. Im α-Prozess

[3]Der Schultereffekt zeigte sich bei allen an dem Obsidian durchgeführten Messungen immer im gleichen Temperaturbereich.

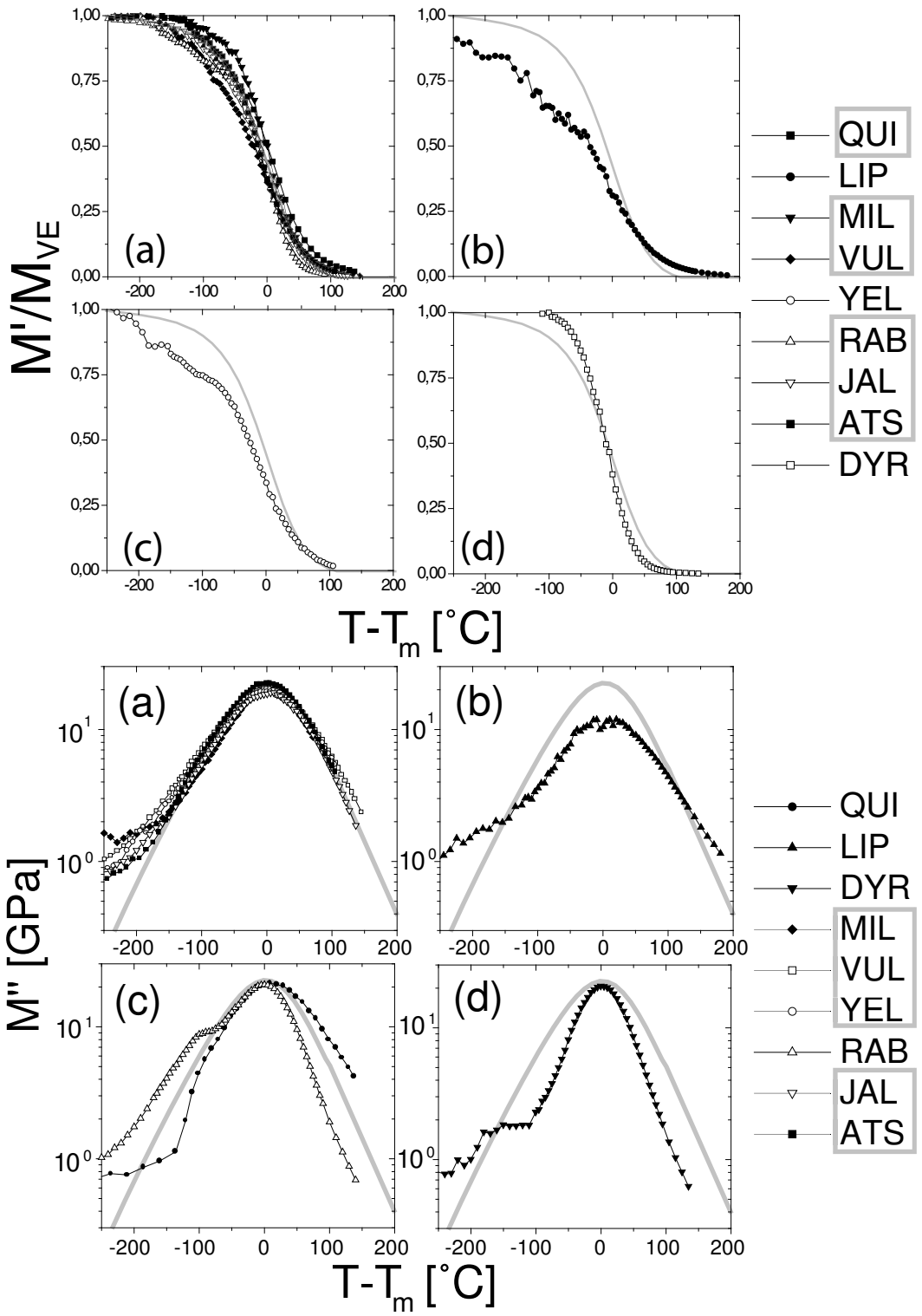


Abbildung 6.8: (oben) Speichermodul M' normiert mit dem viskoelastischen Modul M_{VE} und (unten) Verlustmodul M'' in Abhängigkeit von der mit T_m skalierten Temperatur $T - T_m$ für den Bereich $T > T_g$. In den Abbildungen (b)-(c) sind die Abweichungen von Verlauf, dem die Obsidiane MIL, VUL, (YEL), JAL, (QUI) und ATS folgen und der mit der grauen Linie verdeutlicht wird, dargestellt.

des QUI-Glases tritt eine Anomalie im Bereich der Glasübergangstemperatur auf. Hier handelt es sich um einen Effekt, der durch die Veränderung der Probe während der Messung auftrat. Alle Versuche das Hochtemperaturmaximum der QUI-Probe ein weiteres mal auszumessen schlugen fehl, da die Probenstäbchen immer im Bereich der Glasübergangstemperatur abbrachen, das Glas also unter den Rahmenbedingungen der Probengeometrie, der Einspannungsvorrichtung sowie der Deformationen die beim Biegependelexperiment auftreten, versagt. Speziell dieser Obsidian weist zwar wenige (pro Stäbchen ca. 3-4) jedoch relativ große ($d \approx 0.5mm$) Cordieritkristalle auf, und meist kommt es an den Stellen, an denen sich die Kristalle befinden zur Rissbildung und schließlich zum Bruch (vgl. Abb. 9.3 im Anhang 9.4). Die Anfälligkeit auf Probenbruch kann noch bei weiteren Gläsern beobachtet werden: einem Obsidian IKI und dem CCS-, NCS- und KCS-Glas. Bei über der Hälfte der Messungen kam es zum Bruch mindestens eines Probenstäbchens. Es kann unterschieden werden zwischen Bruch an Inhomogenitäten (Kristalle, Blasen, Risse) bei den Obsidianen und „Glasbruch“ bei den synthetischen Gläsern.

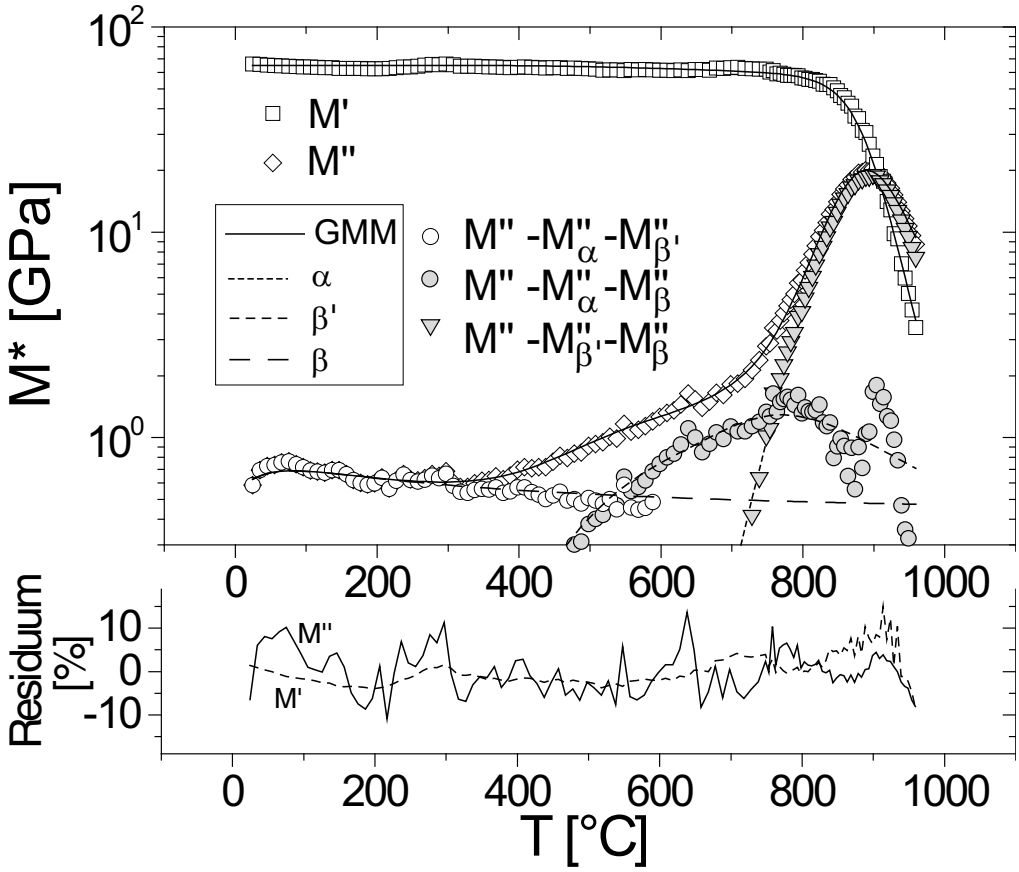


Abbildung 6.9: (oben) Temperaturabhängigkeit des Speicher- M' und Verlustmodules M'' für den Obsidian MIL mit Anpassung des GMM nach Gleichung (5.30). (unten) Residuum der Anpassung für beide Module.

Die mechanischen Spektren konnten mit der in Abschnitt 5.3 eingeführten Vorgehensweise mittels eines **GMM** parametrisiert werden (Abb. 6.9, 6.10). Wie in den Abb. 6.1, 6.5, 6.7 und 6.8 deutlich wird, sind die natürlichen Gläser durch ein sehr komplexes mechanisches Relaxationsverhalten charakterisiert. Alle Prozesse, die unterhalb T_g beobachtet

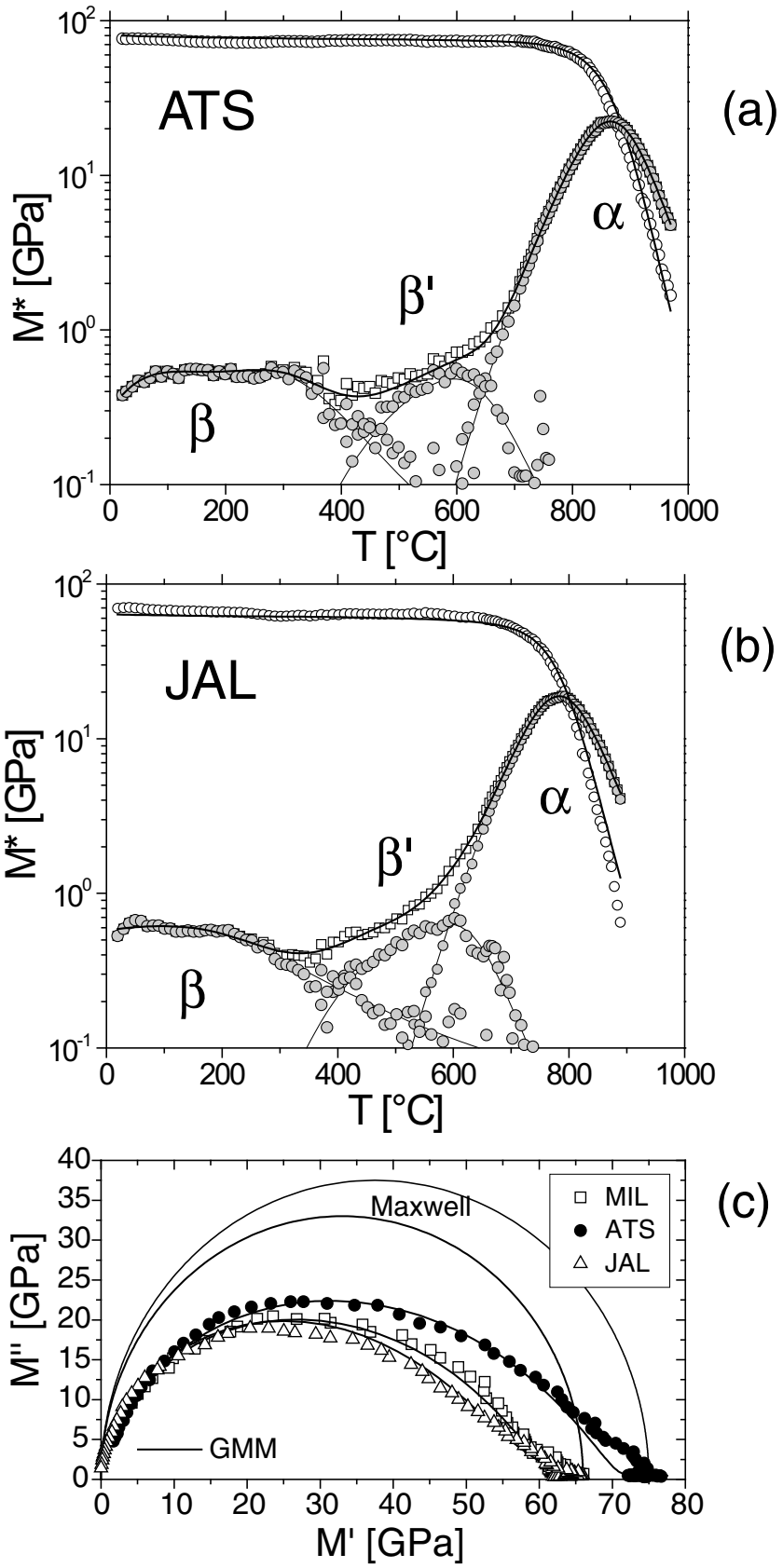


Abbildung 6.10: (a) und (b) Temperaturabhängigkeit des Speicher- M' und Verlustmodules M'' mit der Anpassung des GMM nach Gleichung (5.30) und den entsprechenden Relaxationsprozessen α, β',und β. (c) Komplexer E-Modul $M^\star$ mit Anpassung des GMM in der Gaußschen Zahlenebene (Auswahl von drei Obsidianen MIL, ATS, JAL).

werden, sind aufgrund von Inhomogenitäten (Kristalle, Blasen, Wasser) im Glas von einem starken Rauschen überlagert. Oberhalb von T_g ist das Signal/Rausch-Verhältnis für alle Gläser außer der LIP-Probe sehr gut. Aus diesem Grund ist natürlich die Parametrisierung (Fehler der Parameter in der Größenordnung $F_P^{T<T_g} \approx (20-30)\%$) unterhalb T_g wesentlich ungenauer als oberhalb ($F_P^{T>T_g} < 10\%$) (vgl. Abschnitt 10 im Anhang). In Abb. 10.1-10.3 sowie in Tabelle 11.11-11.14 im Anhang 11 sind die Ergebnisse der Anpassungen zusammengefasst.

6.2 Synthetische Gläser

In Abb. 6.11-6.14 sind die untersuchten synthetischen Gläser[4] dargestellt. Die ausgewählten Gläser repräsentieren ein breites Spektrum mechanischen Relaxationsverhaltens, das die Komplexität der auftretenden Effekte im gesamten zugänglichen Temperaturbereich deutlich macht. Jedoch zeigen sich trotz der eindeutigen Unterschiede auch wesentliche Gemeinsamkeiten, die auf universelle Prozesse hindeuten. Die Einteilung der Gläser er-

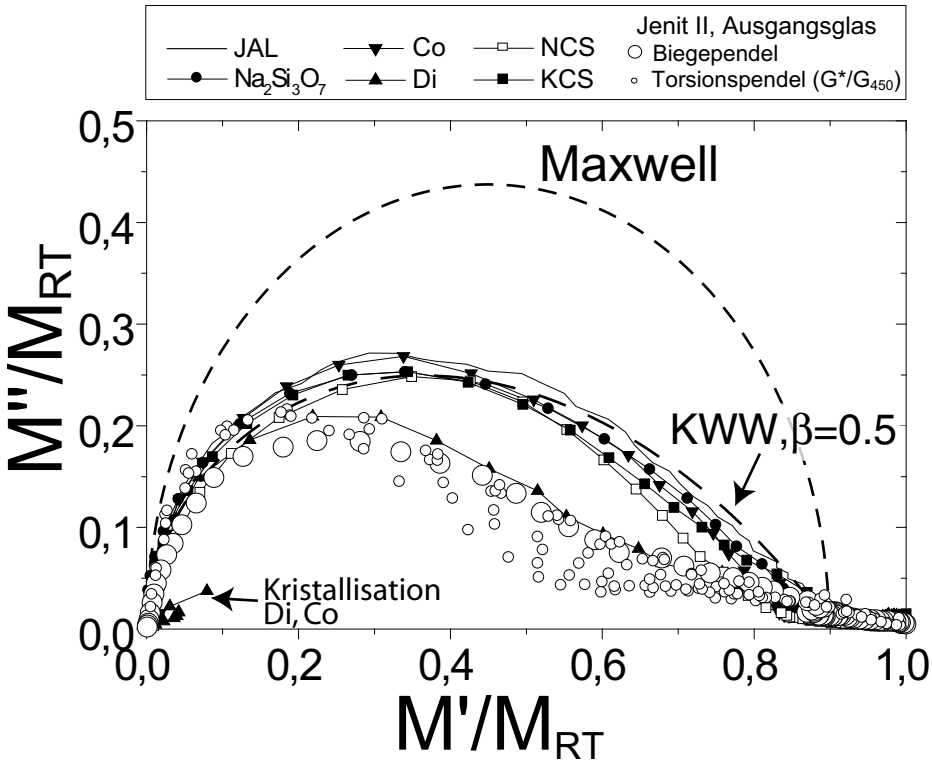


Abbildung 6.11: Darstellung des mit dem E-Modul bei RT normierten komplexen E-Modules $M^\star/M_{RT}$ in der Gauss'schen Zahlenebene für die untersuchten synthetischen Gläser und ein vulkanisches Glas (JAL). Zusätzlich eingezeichnet der mit dem Schermodul bei 450°C normierte komplexe Schermodul $G^\star/G_{450}$ für das Glas $JeIIA$.

folgt wiederum entsprechend des Speicher- und Verlustmodules. Wie im Abschnitt 5.3

[4]Eigene Messungen: $Na_2Si_3O_7$, JAL, CCS, NCS, $JeIIA$-Torsion, Messungen aus der Rheologie-Datenbank: Co, Di, KCS und $JeIIA$-Biegependel

(Abb. 5.13, 5.14) und Abschnitt 6.1 (Abb. 6.4) deutlich wurde, ist der Speichermodul M' bzw. E-Modul M_{RT} abhängig von der Stoffklasse (chemische Zusammensetzung), wobei sich verschiedene Trends andeuten. Das Auftreten und die Breite des Glasüberganges wird durch die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit[5] $\tau(T)$ bestimmt. In der Darstellung des komplexen Modules ($M^\star$ bzw. $G^\star$) in der Gauss'schen Zahlenebene kann in zwei Gruppen unterschieden werden: (a) die große Gruppe der Gläser $Na_2Si_3O_7$, JAL, NCS, KCS, Co und (b) Di und $JeIIA$. Bei Obsidian handelt es sich um ein TRE-Glas, $JeIIA$ dagegen ist TRK (vgl. Abschnitt 5.3.2, Abb. 5.26). Im Verlauf des Verlustmodules

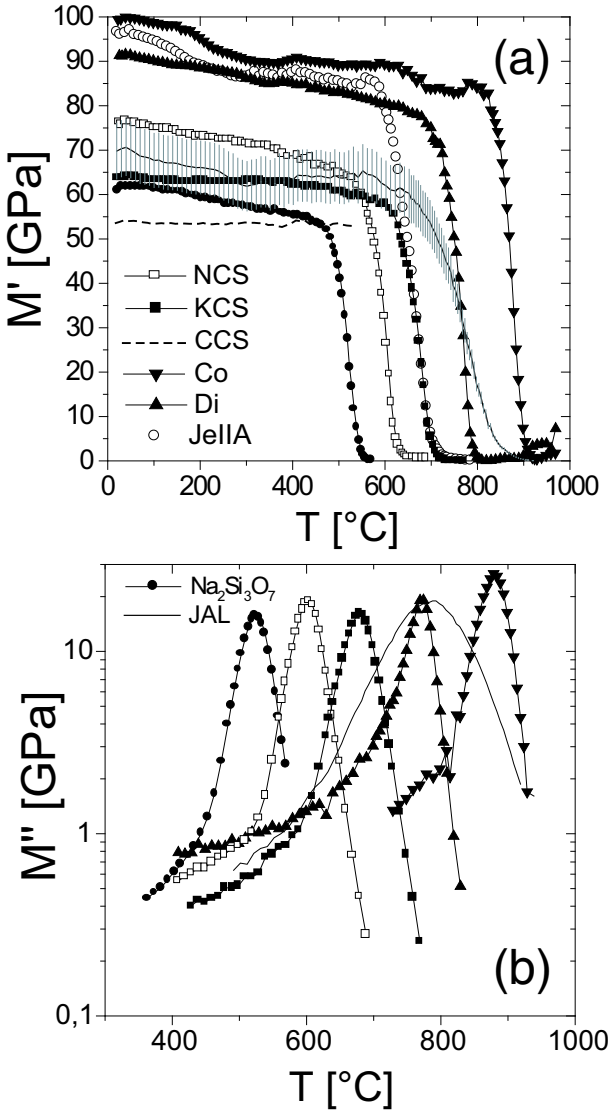


Abbildung 6.12: Mechanisches Relaxationsverhalten der in dieser Arbeit benutzten synthetischen Gläser. (a) Speichermodul M' und (b) Verlustmodul M'' für den α-Prozess in Abhängigkeit von der Temperatur.

unterhalb T_g sind erhebliche Unterschiede zu beobachten (Abb. 6.13). $JeIIA$ weist ein

[5]Es wird hierbei davon ausgegangen, dass die Verteilung von Relaxationszeiten für die untersuchten Glassysteme nahezu konstant ist (vgl. Abschnitt 7.2).

breites Maximum bei $T_{m,\beta} \approx 300°C$ mit sehr hoher Dämpfung $M''_{m,\beta} \approx 2GPa$ auf. Di und Co zeigen keine deutlichen Maxima, sondern ein Plateau mit $M''_{m,\beta} \approx 1GPa$ im gesamten Temperaturbereich $T < T_g$. Im Vergleich hierzu liegen die Obsidiane mit relativ hoher temperaturunabhängiger Dämpfung bei ca. $0.7GPa$ (vgl. Abb. 6.5), also deutlich niedriger.

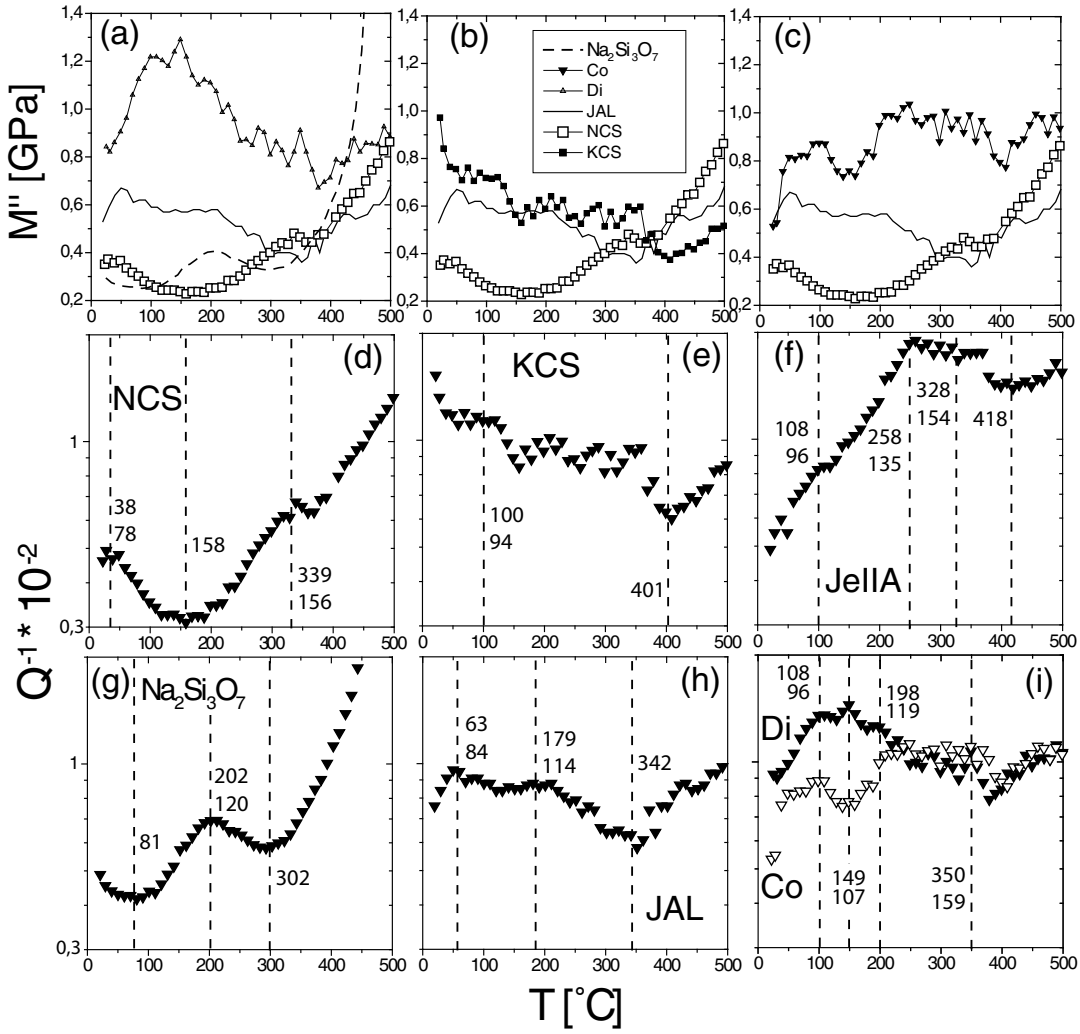


Abbildung 6.13: Mechanisches Relaxationsverhalten der in dieser Arbeit benutzten synthetischen Gläser im Temperaturbereich $T < T_g$. (a)-(c) Verlustmodul M'' und (d)-(i) innere Reibung $Q^{-1} = M''/M'$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Parameter an den Linien ist die Temperatur (oben) in $°C$ und die Aktivierungsenergie (darunter) berechnet aus (3.115) in kJ/mol.

Das KCS-Glas folgt einem ähnlichen Trend wie die Obsidiane, die ein Minimum aufweisen und in Abb. 6.12 durch den Obsidian JAL repräsentiert werden. Die Gläser mit der niedrigsten Dämpfung sind das $Na_2Si_3O_7$ und das NCS-Glas. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist zudem wesentlich besser. Der in Abschnitt 5.3 angesprochene γ-Prozess verschiebt sich im NCS-Glas zu höheren Temperaturen und hat ein Maximum bei ca. $T_{m,\gamma} \approx 20°C$, kann also relativ deutlich im mechanischen Spektrum beobachtet werden.

Der Wasser-Peak β verschiebt sich zu höheren Temperaturen, wobei hier auch die Mobilität von Ca-Ionen berücksichtigt werden muss (vgl. Abschnitt 7.2.1).

Der Verlauf des mechanischen Spektrums oberhalb T_g ist in Abb. 6.14 zu sehen. Die Breite des mechanischen Überganges im Vergleich zu Obsidian weist auf die fragile Natur (im Kontext des Fragilitätskonzeptes) der synthetischen Gläser hin. Hierbei ist ebenfalls die starke Ähnlichkeit zwischen den synthetischen Gläsern zu beobachten, obwohl die Glastransformationstemperaturen sehr unterschiedlich sind ($Na_2Si_3O_7$: 468°C, Co: 827°C).

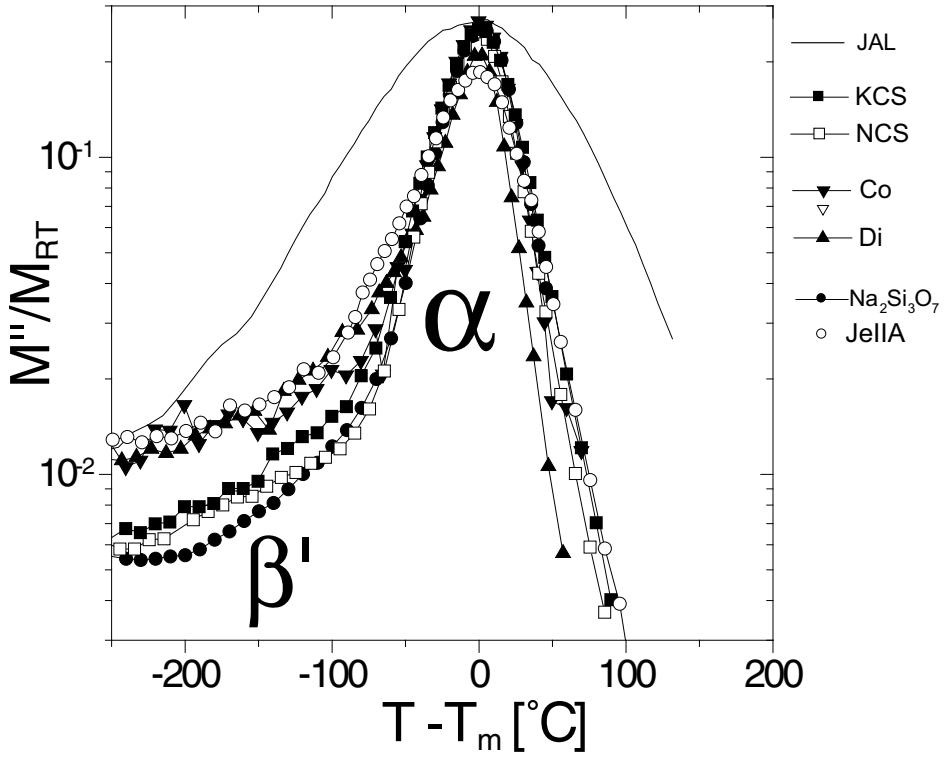


Abbildung 6.14: (a) Normierter Verlustmodul M''/M_{RT} in Abhängigkeit von der mit T_m skalierten Temperatur $T - T_m$.

Im Verlauf des α-Prozesses der inneren Reibung Q^{-1} deutet die Steigung wiederum die Fragilität an (Abb. 6.15). Deutliche Unterschiede treten oberhalb des mechanischen Glasüberganges auf. Di und Co kristallisieren an der Oberfläche, wodurch Q^{-1} stark abfällt, was mit einer Viskositätserhöhung verbunden ist. Der Abfall in der inneren Reibung ist gleichbedeutend mit einem Anstieg der gespeicherten Energie, also einem Anstieg im Speichermodul, was in den Abb. 6.11 und 6.12 sowie in Abschnitt 5.3 Abb. 5.15 beobachtet und beschrieben werden konnte. Bei $JeIIA$ treten Entmischungserscheinungen auf (Riedling (1997), Gebhardt (1999)). Diese Phasentrennung führt in Q^{-1} zur Ausbildung eines Plateaus ähnlich dem Plateau im Verlauf des Speichermodules in Abb. 5.15. In diesem Zusammenhang stellt das NCS-Glas anomales Verhalten dar. Es zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum. KCS, $Na_2Si_3O_7$ und JAL dagegen verlaufen wie erwartet. Zum Vergleich ist in Abb. 6.15 des Verlauf der Glaskeramik $JeII$ eingetragen. Die innere Reibung ist erheblich geringer und hat ein ausgeprägtes Maximum oberhalb des mechanischen Glasüberganges der Glasmatrix. Für sehr hohe Temperaturen deutet sich ein Plateau an.

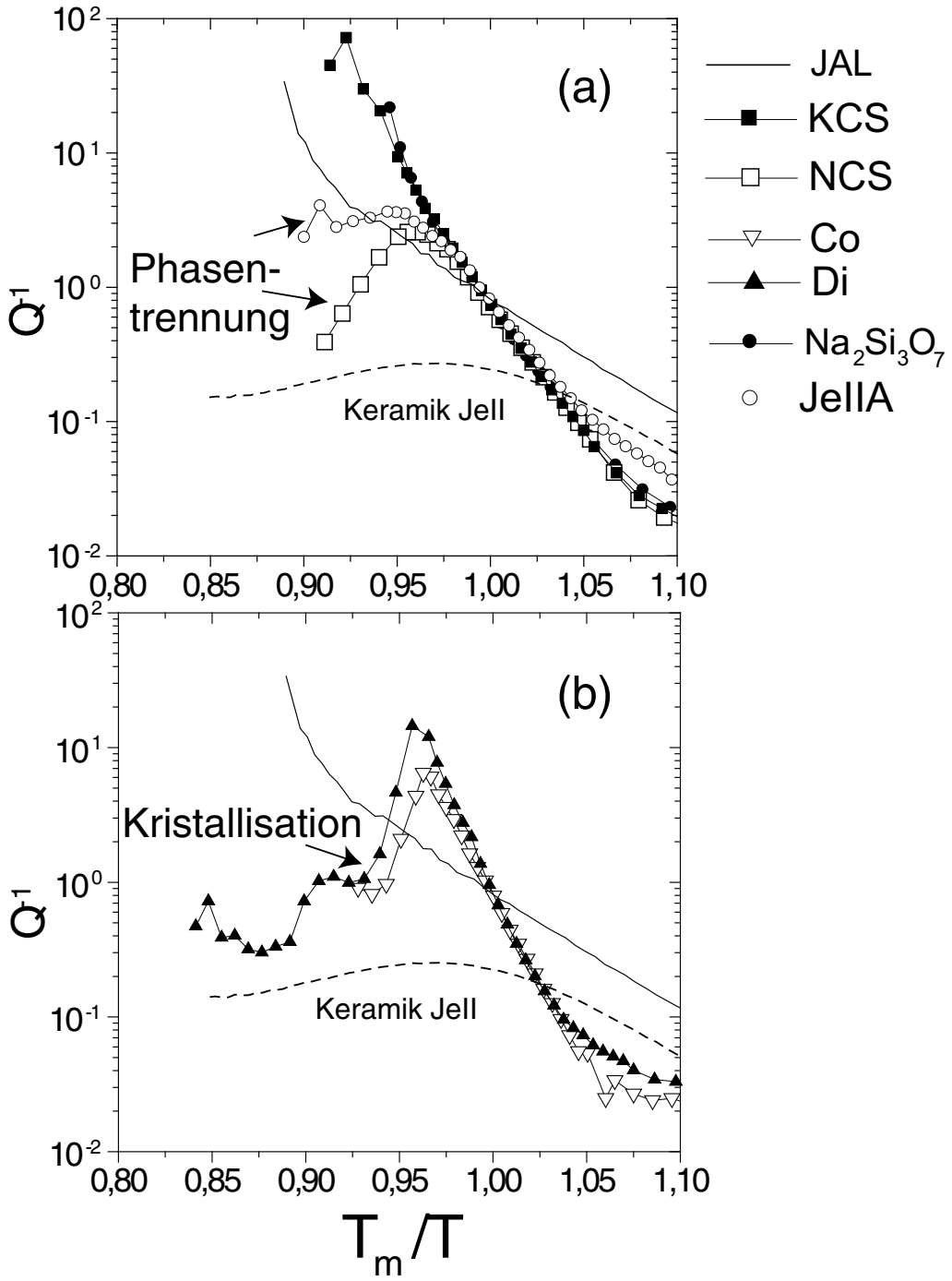


Abbildung 6.15: Innere Reibung Q^{-1} in Abhängigkeit von der mit T_m normierten reziproken Temperatur T_m/T für den Bereich $T > T_g$ für die untersuchten synthetischen Gläser und das vulkanische Glas JAL. Verdeutlichung der (a) Phasentrennungserscheinungen und (b) der Oberflächenkristallisation, wobei zum Vergleich zu den Gläsern der Verlauf einer Glaskeramik $JeII$ eingezeichnet ist.

6.3 Torsionspendelmessungen

Die Messungen mit dem Torsionspendel im Vergleich zu den Biegependelmessungen sind in Abb. 6.16 und 6.17 dargestellt. Der mechanische Glasübergang wird mit beiden Messmethoden in Äquivalenz wiedergegeben. Ein Unterschied wird aufgrund experimenteller Gegebenheiten deutlich. Wie in Abschnitt 5.2 ausführlich dargestellt, werden mit dem Torsionspendel frequenzabhängige Messungen durchgeführt. Pro isotherme Messung aller

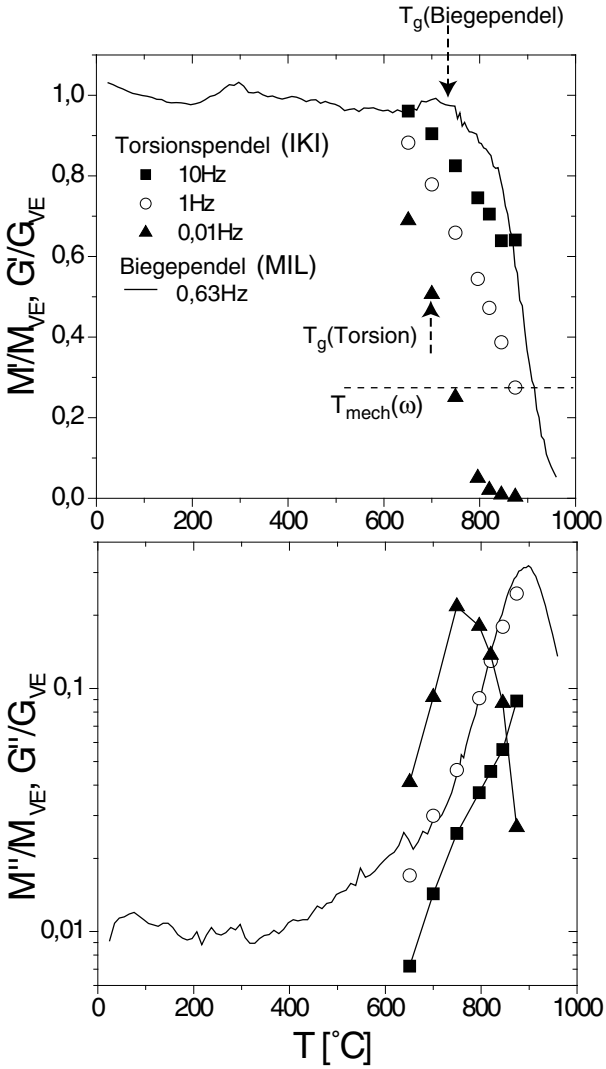


Abbildung 6.16: Mit dem viskoelastischen Speichermodul normierter komplexer E-Modul $\frac{M^\star(T)}{M'_{VE}}$ und komplexer Schermodul $\frac{G^\star(\omega,T)}{G'_{VE}}$ für drei Frequenzen $f = \frac{\omega}{2\pi}$ in Abhängigkeit von der Temperatur IKI-Obsidian ($G^\star$) im Vergleich zum MIL-Obsidian.

Frequenzen wird in der Regel $\approx 30min$ benötigt. Vor Beginn der Messung wird versucht das thermisches bzw. strukturelles Gleichgewicht einzustellen mit Wartezeiten von $\approx 2h$. Das ergibt für die entsprechende Relaxationszeit eine Temperatur für den IKI-Obsidian $T'_g \approx 698°C$ und das $JeIIA$-Glas $T'_g \approx 578°C$. Die Temperatur bei der die erste Messung durchgeführt wurde beträgt bei IKI $651°C$ und entspricht einer Relaxationszeit $\tau_{ex} \approx 19h$ sowie bei $JeIIA$ $446°C$ also $\tau_{ex} \approx 1000a$. Unterhalb T'_g ändert sich, wie im Abschnitt

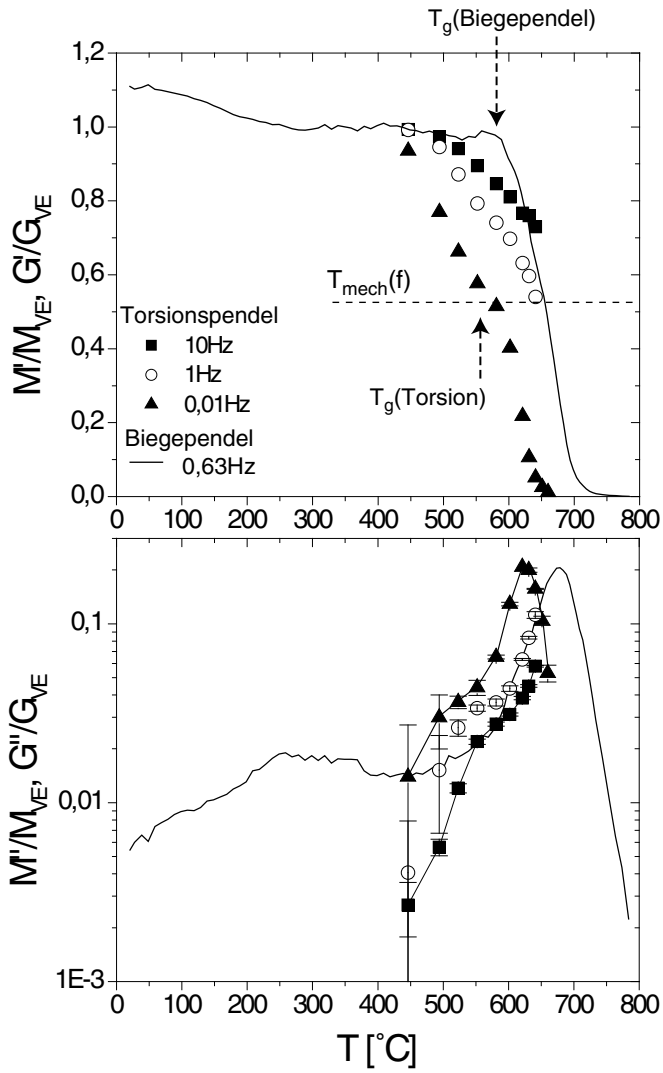


Abbildung 6.17: Mit dem viskoelastischen Speichermodul normierter komplexer E-Modul $\frac{M^\star(T)}{M'_{VE}}$ und komplexer Schermodul $\frac{G^\star(\omega,T)}{G'_{VE}}$ für drei Frequenzen $f = \frac{\omega}{2\pi}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Ausgangsglas für Glaskeramik $JeIIA$.

5.1 diskutiert, die Konfiguration nur schwach (Festkörper), wobei oberhalb T'_g drastisch, was zu festkörperähnlichem Verhalten bzgl. der Messfrequenz führt. Bei den Biegependelmessungen ist der experimentelle $T'_g \approx T_g(DIN)$ für jedes Glas äquivalent, da immer (automatisch) unter den identischen (definierten) Bedingungen gemessen wird. Damit ist es auch möglich die einzelnen Gläser untereinander zu vergleichen. Bei den Torsionspendelmessungen versucht man durch die langen Wartezeiten immer im festkörperähnlichen Zustand zu Messen[6] um strukturelle Änderungen (Alterungsprozesse) während der Messung auszuschließen, was jedoch relativ willkürlich ist, da man vor der Messung meist nicht die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit kennt und man immer mit einem Übergang von Festkörper zum festkörperähnlichen Zustand rechnen muss, der die Relaxationszeitverteilung je nach Wartezeit verzerrt (verbreitert). Zudem können auf diese

[6]...den mechanischen Glasübergang festkörperähnlich-viskoelastisch-viskos auszumessen.

Weise auch keine sekundären Relaxationsprozesse, die im Glasnetzwerk ablaufen, erfasst werden. Eine Alternative ist ein ähnliches Messprogramm wie bei den Biegependelmessungen immer bei einer Frequenz den Temperaturbereich definiert abzufahren[7]. Eine weitere Möglichkeit bietet die Messung bei einer Temperatur und unterschiedlicher Haltezeit[8] um auch schwache Alterungserscheinungen erfassen zu können[9].

In Abb. 6.18 ist das Alterungsverhalten am Beispiel des Verlustmodules schematisch dargestellt. Je höher die experimentell festgelegte Glasübergangstemperatur ist, desto intensiver ist eine entsprechende Flanke hin zu Temperaturen $T < T_g$ ausgeprägt. Durch die Messung bei unterschiedlichen Frequenzen wird ein äquivalenter Effekt erzeugt. Der Einfluss dieser Bedingungen ist auf den Speichermodul sehr viel geringer ($< 1\%$). Im Allgemeinen treten in multikomponenten anorganischen Gläser gerade in diesem Temperaturbereich zusätzliche sekundäre Relaxationsprozesse auf, die mit der Beweglichkeit von mobilen Ionen verknüpft sind. Die beobachtete Flanke stellt damit immer eine Überlagerung von β-Prozessen und dem Einsetzen des Glasüberganges dar. Ausgeprägte β-Prozesse können durch Stufen im Verlauf des Speichermodules identifiziert werden (vgl. Abschnitt 7.1). Damit ist es möglich, zwischen dem Glasübergang und sekundären Relaxationsprozessen zu unterscheiden. Im Fall des $JeIIA$ handelt es sich um β-Prozesse (spannungsinduzierte Phasentrennungserscheinungen). Im Unterschied zur spannungsinduzierten Bewegung mobiler Ionen im Glasnetzwerk beschreiben Johari und Goldstein (1970) anhand dielektrischer Spektroskopie an Toluol[10] einen langsamen β-Prozess und prägten die Vorstellung von „islands of mobility", was soviel wie die Koexistenz von flüssigkeitsähnlichen und festen Bereichen bedeutet. Einige Moleküle (aus der Sichtweise der dielektrischen Spektroskopie) führen nicht kooperative[11] (also Einteilchen) Reorientierung durch, die gehindert ist und verursachen in einem *island of mobility* den β-Prozess. Die Lebensdauer dieser *islands of mobility* ist begrenzt durch die Dauer der kooperativen Reorientierung, also des α-Prozesses. Bartenev und Lomovskoi (1996) können mit breitbandiger mechanischer Spektroskopie (Kombination verschiedener Messmethoden) an nichtentmischenden silikatischen Gläsern „langsame"-Prozesse beobachten, und ordnen diese jedoch Clusterbewegungen von Mikroinhomogenitäten in der Größenordnung von $250 - 390$Å zu, die sich aus kleinen Bereichen ≈ 15Å bilden und einen hohen Gehalt an R_2O-Oxiden aufweisen.

[7]Bei insgesamt 13 Frequenzen und pro Frequenz 10 Messungen a 20min benötigt man für eine Probe ca. $2d$. Prinzipiell ist der Zeitaufwand in einem vernünftigen Rahmen. Da die Messungen ständig überwacht werden müssen aufgrund einer Gerätedrift, die nur manuell korrigiert werden kann, kann das Messprogramm jedoch nicht immer in gleicher Weise durchgeführt werden.

[8]Meist versucht man mehr oder weniger subjektiv festzustellen, wann sich der Schermodul nicht mehr zeitlich ändert oder die Ausdehnung der Probe konstant wird und beginnt dann mit der Messung, was natürlich sehr ungenau ist.

[9]Der zeitliche Aufwand der Messungen vervielfacht sich bei einer solchen Vorgehensweise natürlich.

[10]$CH_3C_6H_5$ ursprünglich aus Tolubalsam gewonnen, dem aromatischen Harz eines südamerikanischen Baumes. Der synthetische Namen ist Methylbenzol; dabei behandelt man die Methylgruppe, CH_{3-} als Substituenten des Benzolringes (Atkins (1999)).

[11]Hier bedeutet nicht-kooperativ im Sinne des von Adam und Gibbs (1965) eingeführten Begriffes Kooperativität oder genauer Regionen kooperativer Umlagerungen. Verbunden war damit die Erkenntnis, dass der Glasübergang, d.h. der Einfrierprozess einer Flüssigkeit, nicht durch eine Einteilchentheorie beschrieben werden kann. Vielmehr basiert jede strukturelle Änderung auf einer hochgradig koordinierten Bewegung der Moleküle innerhalb einer hinreichend großen Region des Glases, d.h. der kooperativen Region. Eine quantitative Definition dieser Regionen blieb zunächst offen und gab Anlass zu verschiedenen Interpretationen.

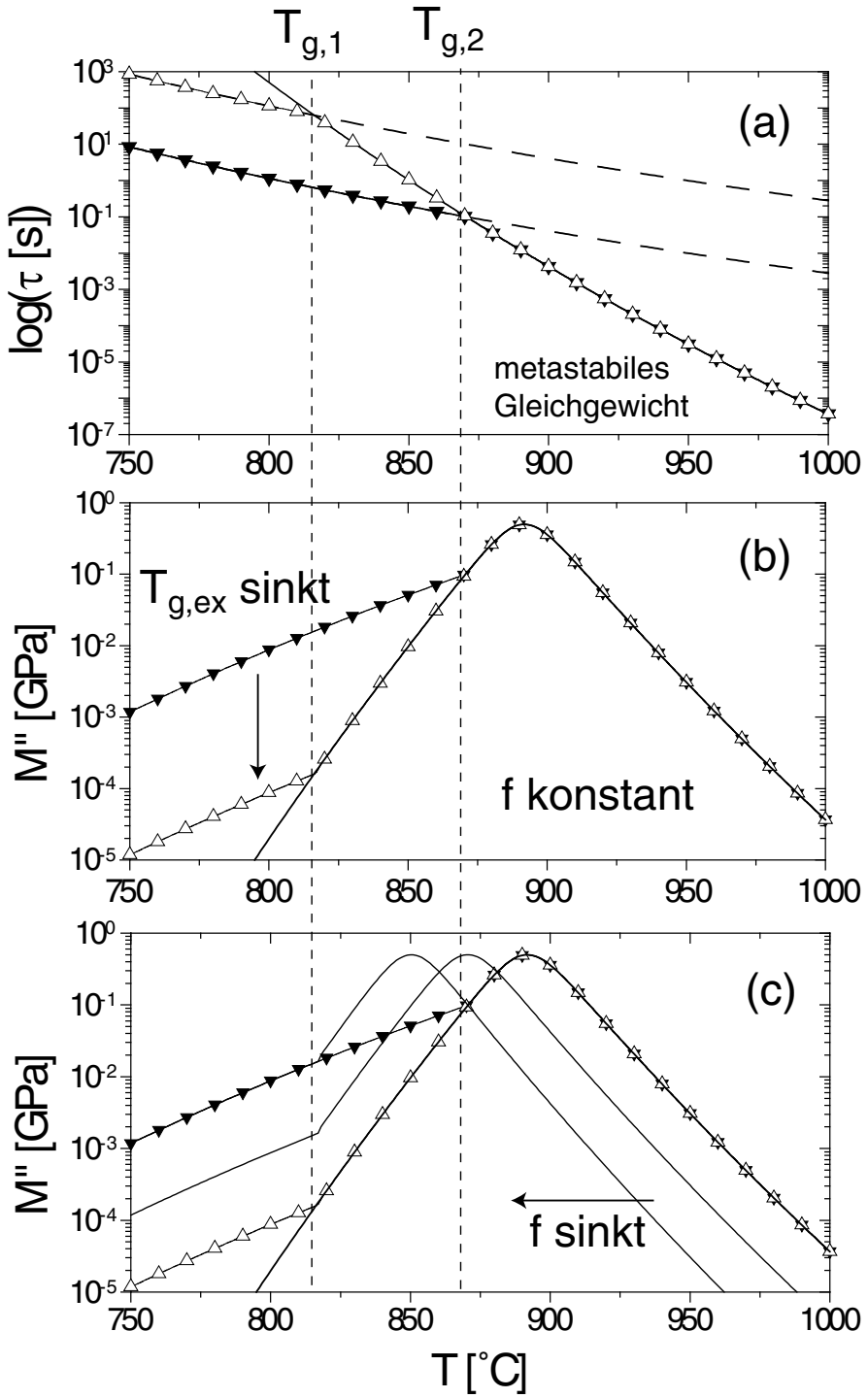


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung zu Alterungseffekten und deren Einfluss auf mechanische Relaxationsspektren. (a) Übergang der Gleichgewichtsrelaxationszeit in die isostrukturelle Relaxationszeit (vgl. Abschnitt 3.4) unterhalb der experimentell festgelegten Glasübergangstemperatur $T_{g,1} < T_{g,2}$. (b) Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur für die entsprechende Glasübergangstemperatur und für die Gleichgewichtsrelaxationszeit (durchgezogene Linie). (c) Zusätzlich zu den Kurven aus (b) für zwei geringere Frequenzen f bestimmter Verlustmodul für den Fall $T_{g,1}$.

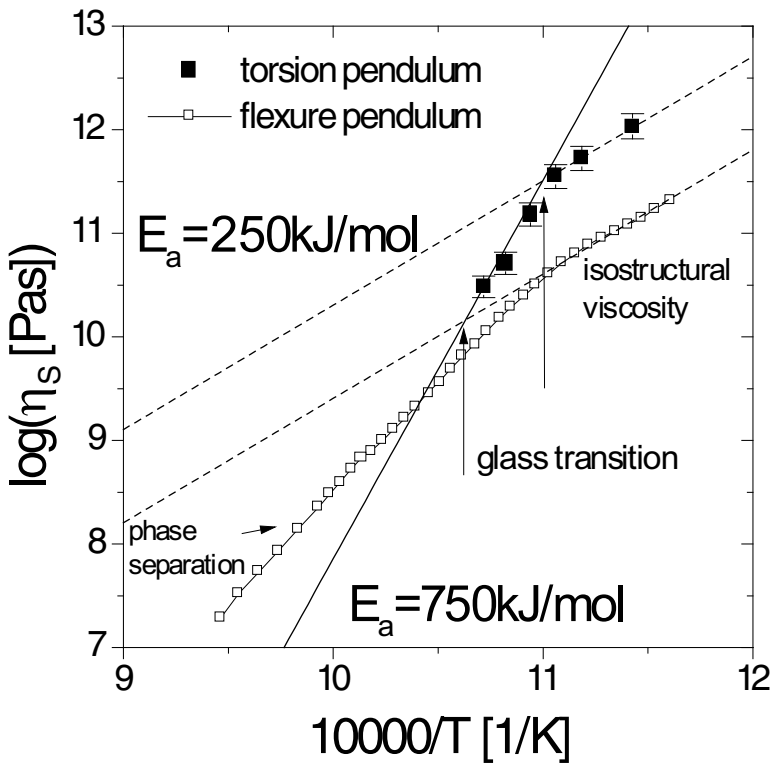


Abbildung 6.19: Relaxierte Viskosität η im Arrhenius-Diagramm für beide Messmethoden. Mechanischer Glasübergang der isostrukturellen (nicht Newtonschen) Viskosität zur relaxierten Newton'schen Viskosität bei hohen Temperaturen. Durch die Phasentrennungserscheinungen oberhalb T_g kommt es zu einer (zeitabhängigen) Erhöhung der Viskosität relativ zur extrapolierten Viskosität.

Mikroinhomogene Strukturen sind mit Relaxationsprozessen verbunden, an die komplexe Umlagerungsprozesse großer Bereiche geknüpft sind. Hierbei ist zu erwarten, dass die entsprechenden Relaxationsprozesse verlangsamt werden. Speziell bei phasentrennenden Gläsern wird durch zähes Gleiten an den Grenzen der Entmischungsbereiche ein Relaxationsprozess unterhalb T_g erklärt, der auch als „zähelastischer Prozess" bezeichnet wird. Eine weitere Erklärung des thermorheologisch komplexen Verhaltens von $JeIIA$ ist die Möglichkeit, des Aufspaltens des α-Prozesse in zwei α-Prozesse aufgrund der Phasentrennung (vgl. Bartenev und Lomovskoi (1996)).

Abb. 6.19 illustriert den Übergang von der isostrukturellen (nicht Newtonschen) Viskosität zur relaxierten Newton'schen Viskosität. Die Lage des Übergangs wird durch die minimale Messfrequenz festgelegt. Die Torsionspendelmessungen ermöglichen die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der relaxierten Scherviskosität. Die Ergebnisse aus dem Biegependelexperiment deuten das Einsetzen von Phasentrennungserscheinungen an, als die zeitliche Instabilität der Schmelze bei konstanter Temperatur. Rein intuitiv könnte man hierbei auf eine Abweichung vom Arrheniusverhalten schließen, jedoch sind in diesem Fall die entsprechenden Parameter in den nicht-Arrheniusmodellen unrealistisch. Ein weiterer Nachweis lässt sich durch die Betrachtung der gemessenen oder „aktuellen" Relaxationszeit im Vergleich zur Relaxationszeit der relaxierten Schmelze führen, dass es sich hierbei um zeitliche Instabilitäten handeln muss (Abb. 6.20).

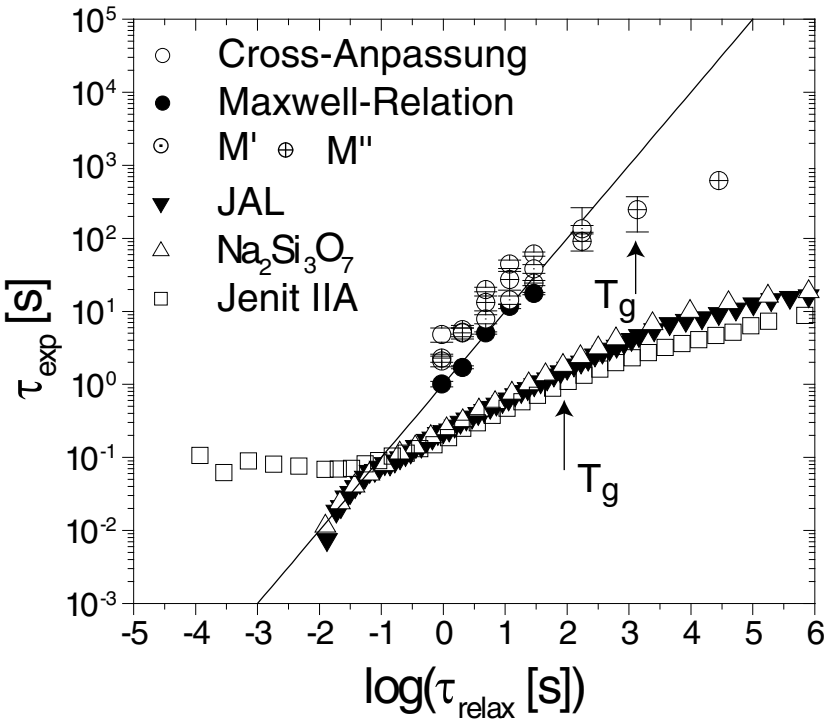


Abbildung 6.20: Gemessene mittlere Relaxationszeit τ_{exp} aufgetragen gegen die Relaxationszeit der relaxierten Schmelze τ_{relax} aus den $M^\star$ und $G^\star$ Anpassungen.

Der Vergleich zwischen Obsidian und $JeIIA$ macht die unterschiedliche Natur der Gläser deutlich (vgl. Abschnitt 5.3), jedoch existieren auch Gemeinsamkeiten. Die Charakterisierung der Spektren erfolgt nach der in Abschnitt 5.3 behandelten Vorgehensweise. Tabelle 11.15 im Anhang enthält die Ergebnisse.

Kapitel 7

Diskussion

7.1 Mikroskopisches Bild der Relaxationsprozesse

7.1.1 Das Debye-Modell

In erster Näherung kann die Spannungsrelaxation und die damit verbundene Energiedissipation nach Martiny (2001) auf der Grundlage eines Sprungmodelles beschrieben werden. Das Glas wird hierbei als ein Ensemble von Ionen dargestellt, wobei sich jedes dieser Ionen in der unbelasteten Probe auf den Plätzen I bzw. II eines symmetrischen Doppelminimumpotentials befinden kann (Abb. 7.3). Durch einen äußeren Verformungsprozess

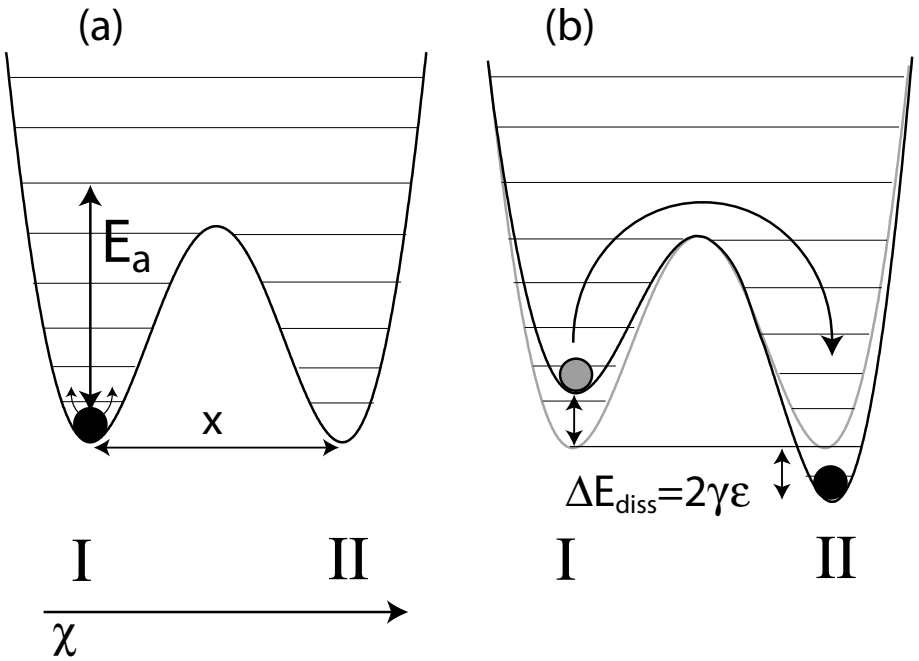


Abbildung 7.1: Platzwechselpotentiale als Funktion der generalisierten Koordinate χ: (a) Symmetrisches Doppelminimumpotential im makroskopisch unbelasteten Material. (b) Markoskopische Deformationen ε verzerren das Potential in dem die Mulden um $\pm\gamma\varepsilon$ angehoben oder abgesenkt werden. Der Kopplungsparameter γ verknüpft mikroskopische und makroskopische Deformation (umgezeichnet nach Bonart (1995), Martiny (2001))

der Probe zu einer Zeit $t = 0$ werden das Doppelpotential verzerrt und die Plätze in unserem Fall der Sorte II begünstigt. Es erfolgt eine thermisch aktivierte Umverteilung der Ionen auf den Plätzen I nach II bis sich eine neue Gleichgewichtslage eingestellt hat. Bei jedem Platzwechsel $I \rightarrow II$ wird die Differenz der potentiellen Energie $\Delta E_{diss} = E_I - E_{II}$ in Wärme umgewandelt. Mit einer Umwandlung potentieller in Wärmeenergie ist die Abnahme der aufzuwendenden Zugspannung $\sigma(t)$ sowie des E-Modules $E(t)$ verknüpft.

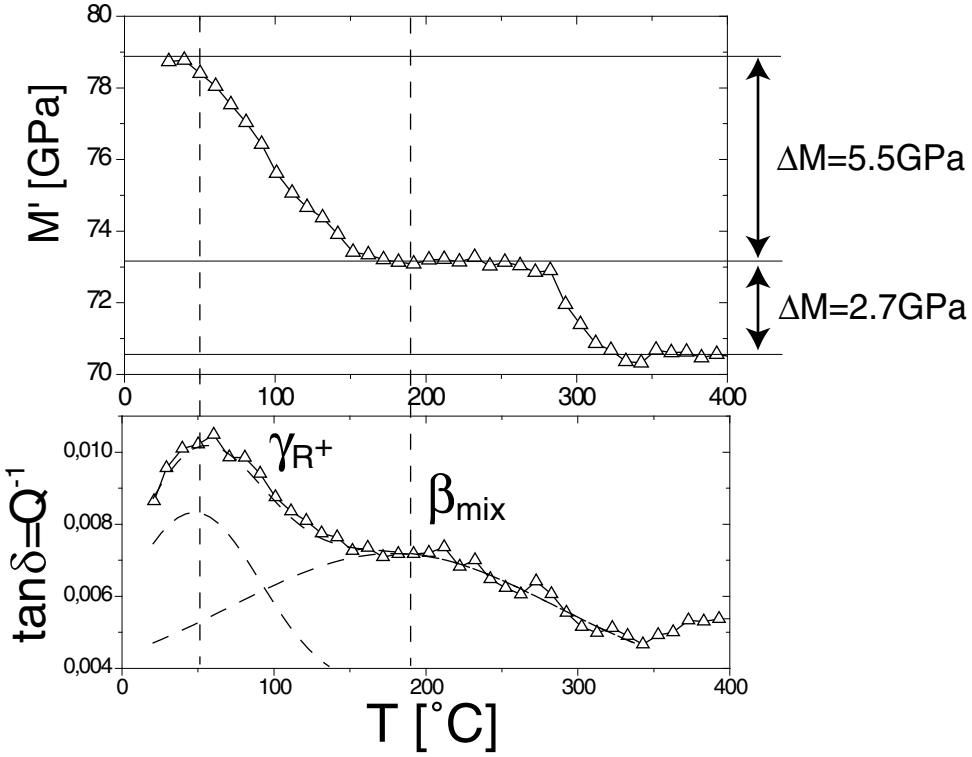


Abbildung 7.2: (oben) Relaxationsstufe ΔM für zwei Relaxationsprozesse γ_{R^+} und β_{mix} (vgl. Abschnitt 7.2) und (unten) innere Reibung Q^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur für den RAB-Obsidian.

Die Modellierung des Problemes ergibt für den E-Modul $M(t)$:

$$M(t) = M_0 + \Delta M \exp\left(-t2\Gamma(T)\right), \tag{7.1}$$

$$M^\star(2\pi f\Gamma) = M_0 + \frac{i\pi f}{\Gamma(T) + i\pi f}, \tag{7.2}$$

mit der mittleren Sprungfrequenz:

$$\Gamma(T) = \frac{1}{2}\frac{1}{\tau(T)} = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \tag{7.3}$$

Für die Relaxationsstufe $\Delta M = M_\infty - M_0$ ergibt sich mit der Anzahldichte der Ionen N_A sowie dem Kopplungsparameter γ (Abb. 7.2):

$$\Delta M = \frac{N_V(\gamma x)^2}{k_B T}. \tag{7.4}$$

und für die während des Relaxationsprozesses pro Volumen dissipierte Energie erhält man:

$$\Delta W_d = \frac{N_V(\gamma x \varepsilon)^2}{2k_B T}. \tag{7.5}$$

7.1.2 Das Gilroy-Phillips Modell

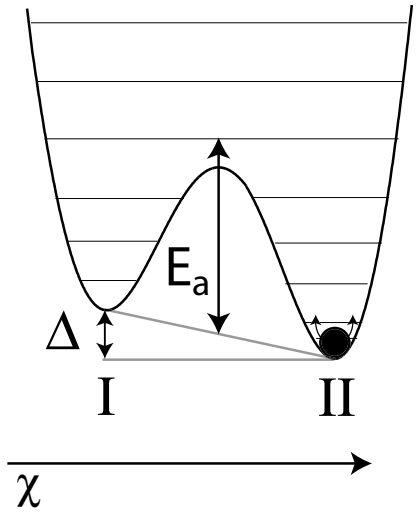


Abbildung 7.3: Asymmetrisches Doppelminimumpotential mit einer Barrierenhöhe E_a und einer Asymmetrie Δ als Funktion der generalisierten Koordinate χ.

Das asymmetrische Doppelminimumpotential: Ausgangspunkt ist die Annahme, dass sich strukturelle Relaxationsprozesse als eine Parallelschaltung von Debye-Prozessen in asymmetrischen Doppelminimumpotentialen beschreiben lassen (Buchenau (2000), Buchenau (2001), Buchenau (2002), Buchenau (2003a), Buchenau (2003b)). Die Energien der Minima sind $E_{A'} = -\Delta/2$ und $E_{B'} = +\Delta/2$. Die Höhe der Potentialbarriere E_a. Durch einen äußeren Verformungsprozess der Probe zu einer Zeit $t = 0$ wird das Doppelpotential unter Veränderung der Asymmetrie verzerrt. Die Abhängigkeit zwischen Spannung und Strukturrelaxation wird durch den Kopplungsparameter γ bestimmt, wodurch sich die verzehrte Asymmetrie $\Delta + \gamma\varepsilon$ ergibt. γ ist hierbei abhängig von E_a und Δ.

Die freie Energie F einer relaxierenden Einheit ist definiert durch Buchenau (2000):

$$F = -k_B T \ln\left(2\cosh\left[\frac{\Delta + \gamma\varepsilon}{2k_B T}\right]\right). \tag{7.6}$$

Aus der 2.Ableitung nach der Deformation ε erhält man die Relaxationsstufe

$$\Delta G \propto \frac{\partial^2 F}{\partial^2 \varepsilon} = \frac{\gamma^2}{4k_B T \cosh^2(\Delta/(2k_B T))}. \tag{7.7}$$

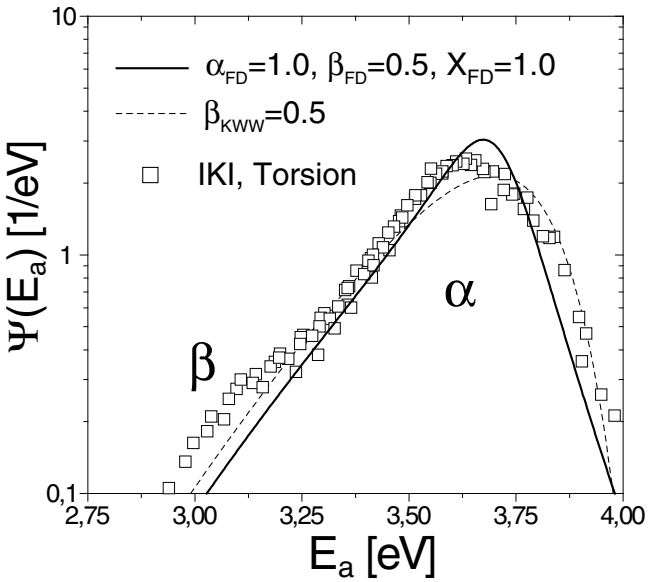


Abbildung 7.4: Die Barrierenhöhenverteilungsfuktion $\Psi(V)$ aus Torsionspendelmessungen mit den Verläufen der Relaxationszeitverteilung im Falle der KWW-Funktion und des FD.

Die Barierrenhöhenverteilungsfuktion $\Psi(V)$: Aufgabe ist die Berechnung der Frequenzabhängigkeit des Moduls (Schermodul $G^\star$, E-Modul $M^\star \approx 3G^\star$) unter der Annahme, dass sich die Verteilungsfunktionen bezüglich der Parameter E_a und Δ nur schwach ändern, d.h. $\gamma(E_a, \Delta)$ und die Anzahldichte relaxierender Einheiten $n(E_a, \Delta)$ sind nahezu konstant, wenn sich E_a bzw. Δ in der Größenordnung der thermischen Energie k_BT ändert. Unter diesem Umständen ist es möglich, den Einfluss der Asymmetrie auf die strukturelle Relaxationszeit τ_V zu vernachlässigen. Um die Relaxationsstufe zu berechnen wird über alle Δ der relaxierenden Einheiten mit den Barrierenhöhen zwischen E_a und $E_a + dE_a$ integriert:

$$\Delta G = dE_a \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma^2 n(E_a, \Delta) d\Delta}{4k_BT \cosh^2(\Delta/(2k_BT))}. \tag{7.8}$$

Für Beiträge in der Nähe $\Delta = 0$, also für $n(E_a, \Delta) \approx n(E_a, 0)$, sowie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\Delta}{4k_BT \cosh^2(\Delta/(2k_BT))} = 4k_BT, \tag{7.9}$$

ergibt sich

$$\Delta G = \gamma^2 n(E_a, 0) dV. \tag{7.10}$$

Dieses Ergebnis ist verschieden von Gleichung (7.4) der einzelnen Relaxation im symmetrischen Doppelpotential, bei dem die Relaxationsstufe umgekehrt proportional zur Temperatur ist. Der physikalische Grund ist folgender: Mit steigender Temperatur beginnen die relaxierenden Einheiten mit entsprechend höherer Asymmetrie einen Beitrag zur Relaxationsstufe zu liefern. Dieser Effekt ist ein wichtiger Unterschied bei der Betrachtung von

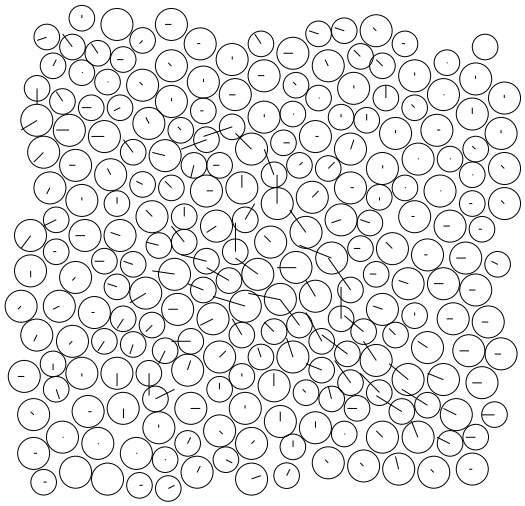


Abbildung 7.5: Ausschnitt einer MD -Simulation von Kolbe (1998) zur Visualisierung der kooperativen Dynamik der Teilchendiffusion in dichten binären Mischungen harter Scheiben aus 4096 Teilchen nach 100 Zeiteinheiten (ca. 1500 Stöße pro Teilchen). Die Vektoren zeigen die Verschiebung der einzelnen Teilchen an.

Relaxationsprozessen in Kristallen im Vergleich zu Gläsern. Die temperaturunabhängige Relaxationsstufe wird durch die Barrierenhöhenverteilungsfunktion

$$\Psi(E_a) = \frac{\gamma^2 n(E_a, \Delta)}{G^\star} \tag{7.11}$$

festgelegt, die ihrerseits ebenfalls als temperaturunabhängig angesehen werden kann, obwohl $G^\star$ von der Temperatur abhängt (Mura (1982)). Schließlich kann der komplexe Modul $G^\star$ berechnet werden mit:

$$G^\star = G_0 + \Delta G \int_0^\infty \Psi(E_a) \frac{i\omega\tau_V}{1 + i\omega\tau_V} dV. \tag{7.12}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Annahme der temperaturunabhängigen Anzahl entkoppelter relaxierender Einheiten gerechtfertigt ist, ist $\Psi(E_a)$ unabhängig von der Temperatur, also unterhalb der Glasübergangstemperatur. Oberhalb T_g kann durch die Abhängigkeit der Barieerenhöhenverteilung von der Temperatur auch der Prozess des viskosen Fließens beschrieben werden.

Die Funktion $\Psi(E_a)$ ist äquivalent zur normalisierten Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (3.51)

$$H\left(\tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)\right) = G_\infty k_B T \Psi(E_a). \tag{7.13}$$

und kann in Beziehung gesetzt werden zu den Relaxationszeitverteilungsfunktionen, die in Abschnitt 3.3 eingeführt wurden (7.4).

7.1.3 Kooperativer Platzwechsel

Bei den oben beschriebenen nichtkooperativen Platzwechselprozessen wird mit der Energieverteilung des harmonischen Oszillators gerechnet. Lagern sich jedoch Aggregate mit

einer Vielzahl von Schwingungsfreiheitsgraden um, die gemeinsam auf den Platzwechsel einwirken, muss die Gesamtenergie des Aggregates betrachtet werden.

Ein Platzwechsel ist bspw. immer nur dann möglich, wenn die umgebenden Teilchen gleichzeitig nach außen schwingen und so kurzzeitig das für den Platzwechsel erforderliche freie Volumen schaffen (Abb. 7.5). Die Energie der Nachbarteilchen geht hierbei in die Platzwechselwahrsacheinlichkeit des Teilchens ein .

Die grundlegenden Aspekte kooperativer Platzwechselprozesse kann man stark vereinfacht durch die Betrachtung von zwei gekoppelten Oszillatoren I und II in einem periodischen Potential verdeutlichen (BONART (1995)). Hierbei zeigt sich, dass bei schwacher Kopplung die Energiebarriere E_a überwunden werden kann, wenn gilt: $E_I + E_{II} > E_a$. Bei nicht-kooperativen Platzwechselprozessen muss die Energie der beiden Oszillatoren größer als E_a sein. Starr gekoppelte Oszillatoren können die Energiebarriere nur in einem simultanen Sprung überwinden, wenn $E_I > 2E_a$.

7.1.4 Theorie der linearen Antwort

Dissipations-Fluktuations-Theorem: Dissipation heißt wörtlich „Verschwinden“ von z.B. Energie. Nun weiß man seit einiger Zeit, dass Energie nicht verschwindet, sondern sich nur umwandelt. Gemeint ist hierbei das Umwandeln von mechanischer in Wärmeenergie. Das diese beiden Energieformen überhaupt äquivalent sind, zeigte bereits James Prescott Joule 1843. DONTH (1992) gibt für die extensiven $f(t)$[1] und intensiven $x(t)$ thermodynamischen Größen (vgl. Gleichung (7.15)) das FDT an, mit der Nachgiebigkeit oder Compliance $J^\star = 1/G^\star$:

$$f^2(\omega) = \frac{k_B T J''(\omega)}{\pi\omega}, \tag{7.17}$$

$$x^2(\omega) = \frac{k_B T G''(\omega)}{\pi\omega}. \tag{7.18}$$

[1]**Korrelationsfunktionen:** Oft gibt es die Notwendigkeit, die gegenseitige Abhängigkeit zwischen Signalwerten zu messen oder zu bestimmen. Um Fragen zu beantworten wie: *„Ist der gegenwärtige Wert von $x(t)$ korreliert mit seinem eigenen vergangenen Werten zur Zeit $(t-\tau)$ oder mit Werten einer anderen Funktion $g(t)$, d.h. hängt er von ihnen ab?“* benutzt man als quantitativen Indikator die Korrelationsfunktion (DONTH (1992)):

$$\phi_{xg}(\tau) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) g(t+\tau) dt \tag{7.14}$$

oder Autokorrelationsfunktion

$$x^2(\tau) = \phi_{xx}(\tau) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) x(t+\tau) dt. \tag{7.15}$$

Die Energie- und Leistungsspektren sind eng mit der Autokorrelationsfunktion verknüpft. So ergibt $\phi_{xx}(0)$ als Mittelwert von $x^2(t)$ die Durchschnittsleistung bzw. Gesamtenergie von $x(t)$. Allgemein ergibt sich die Spektraldichte aus der Fourier-Transformation

$$x^2(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau. \tag{7.16}$$

Mechanischer Verlust: Ausgangspunkt sind homogene zeitlich veränderliche äußere Verformungen $\varepsilon(t)$ die eine instantane Störung $H'(t)$ verursachen:

$$H'(t) = -AV\varepsilon(t). \tag{7.19}$$

V ist das Volumen und A eine Kopplungskonstante, die die Eigenschaften des Ensembles beschreibt:

$$A = \frac{1}{V}\sum_{i=0}^{k} a_i(\vec{r_i}). \tag{7.20}$$

Die a_i sind die entsprechenden molekularen Eigenschaften der i-ten molekularen Einheit an der Position $\vec{r_i}$ und $\langle A\rangle$ die Eigenschaftsdichte. Die lineare Antwort einer dynamischen Größe (bspw. der E-Modul) E auf eine äußere Verformung ist dann nach dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip gegeben (Strobl (2002))

$$\langle E(t)\rangle = \int_{-\infty}^{t} \phi_{EE}(t-t')\varepsilon(t')dt'. \tag{7.21}$$

Die Funktion ϕ_{EE} wird als Gedächtnisfunktion bezeichnet, da sie $\langle E\rangle$ zum Zeitpunkt t mit der Verformung zu allen vergangenen Zeiten $t' < t$ verknüpft. Die Fourier-Transformation ($x(t) \Leftrightarrow \widetilde{x}(\omega)$) ergibt mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$

$$\langle \widetilde{E}(\omega)\rangle = \widetilde{\varepsilon}(\omega)M^{\star}(\omega) \tag{7.22}$$

also die komplexe dynamische Responsefunktion $M^{\star}(\omega)$.

Für Prozesse unterhalb T_g (Ionendynamik im Glasnetzwerk) ergibt sich nach Martiny (2001) für den Verlustmodul M'' und die innere Reibung Q^{-1} der mikroskopische Zusammenhang:

$$M''(\omega) = \frac{\omega}{3Wk_BT}\int_0^{\infty} \langle A(0)A(t)\rangle \cdot \cos(\omega t)dt. \tag{7.23}$$

$$Q^{-1}(\omega) = \frac{\omega}{3Wk_BTM'(\omega)}\int_0^{\infty} \langle A(0)A(t)\rangle \cdot \cos(\omega t)dt. \tag{7.24}$$

mit der Anzahl N der Plätze im Glas, der Wechselwirkungsenergie W zweier Ionen auf den Plätzen i und j und dem Besetzungszustand $n_i = \{0, 1\}$ des Platzes i und

$$\langle A(0)A(t)\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} n_i(0)\cdot n_j(t)a_ia_j. \tag{7.25}$$

Je geringer die Wechselwirkungsenergie W zwischen den Ionen, desto ausgeprägter ist das Maximum in der inneren Reibung.

7.2 Mechanisches Relaxationsverhalten im Vergleich

Da es sich bei den vulkanischen Gläsern um natürliche Materialien handelt, sind diese auch bis zu einem gewissen Grade heterogen. Bei der Untersuchung der Gläsern zeigen sich diese Heterogenitäten (Dreckeffekte) sehr deutlich in den geringeren Signal/Rausch-Verhältnis gegenüber den synthetischen Gläsern, speziell dem $Na_2Si_3O_7$- Glas. Damit ist das Auflösungsvermögen bei der Untersuchung der Obsidiane festgelegt und nur wenn ein Effekt stark genug gegenüber dem Untergrund dominiert, kann dieser mit Sicherheit beobachtet werden. In Tab. 7.1 sind die verschiedenen vermuteten Einflüsse und deren Wirkung schematisch dargestellt. Es zeigt sich zum einen, dass es Prozesse gibt, die sensibel sind, wie bspw. der β-Prozess, für verschiedene Einflüsse. Andererseits wird das Auftreten des α-Prozesses deutlich von der chemischen Zusammensetzung und dem Wassergehalt dominiert, wobei jedoch auch Effekte durch Entgasung und Blasenbildung beobachtet werden können. Hierbei hat sich jedoch gezeigt, dass selbst bei sehr starker Blasenbildung der LIP-Probe, die Dynamik des Glasüberganges noch deutlich beobachtbar ist, wobei die Relaxationszeit mit der Temperatur durch die Abgabe von Wasser nur noch in erster Näherung durch eine Arrheniusgleichung modelliert werden kann.

Tabelle 7.1: Vermutete Einflüsse auf das mechanische Relaxationsverhalten vulkanischer Gläser: X - signifikant, (X) - schwach, (-) - unsicher bestimmbar

Einfluss	β-Prozess	β'-Prozess	α-Prozess	E-Modul M_{RT}
chemische Zusammensetzung	X	(-)	X	(X)
Wassergehalt	(X)	(-)	X	(X)
Blasen (Entgasung)	(X)	(X)	(X)	(X)
Kristalle	(X)	(X)	(-)	(-)
Temperaturvorgeschichte	X	(X)	(-)	(-)

7.2.1 Temperaturbereich $T < T_g$

a) Chemische Zusammensetzung und Wassergehalt

Die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und des Wassergehaltes auf die Relaxationsprozesse unterhalb T_g wurden in mechanischen Relaxationsversuchen (Q^{-1}-Spektroskopie) an synthetischen Gläsern ausführlich untersucht (vgl. Abschnitt 5.1). Hierbei hat sich gezeigt, dass verschiedene Mischkationeneffekte existieren, die zudem vom Wassergehalt und Vernetzungsgrad der Gläser abhängig sind (DAY (1974a), MARTINY (2001)). Die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden vulkanischen Gläser weisen folgende Ionen auf, die an Platzwechselprozessen für $T < T_g$ beteiligt sein können: $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$ und Wasser. Da die Platzwechselprozesse sowohl im Verlauf der inneren Reibung $Q^{-1}(T)$ bzw. in Äquivalenz im Verlustmodul $M''(T)$ als Maxima als auch im Speichermodul $M'(T)$ als Stufe beobachtet werden können, werden die nachfolgenden Betrachtungen anhand der inneren Reibung[2] vorgenommen.

[2]Einerseits werden die Untersuchungen zu Platzwechselprozessen meist an Spektren der inneren Reibung diskutiert und andererseits sind die entsprechenden Effekte im Speichermodul sehr gering.

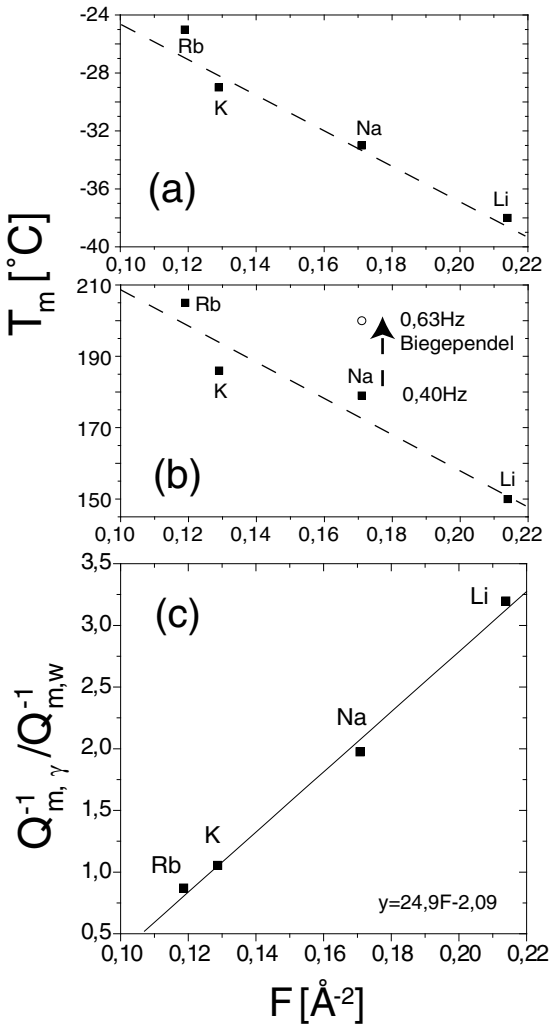


Abbildung 7.6: Abhängigkeit der Temperatur des (a) γ_{R^+}-Maximums und (b) des Wasser-Maximums sowie (c) des Verhältnisses des Maximums der inneren Reibung des γ_{R^+}-Prozesses $Q^{-1}_{m,\gamma}$ und des Wasser-Maximums $Q^{-1}_{m,w}$ von der Feldstärke F der entsprechenden Kationen $R^+ = Rb^+, K^+, Na^+, Li^+$ eines R_2O-$3SiO_2$-Glases.

Die JAL-Probe ist peralkalin, d.h. es existieren an NBO gebundene Alkaliionen R^+ ($\approx$ 1mol%), die sich im Glasnetzwerk bewegen können. Das Auftreten des γ_{Na^+}-Prozesses bei einer Messfrequenz von ca. $1Hz$ ist unterhalb RT zu erwarten. Untersuchungen zur inneren Reibung an binären R_2O-SiO_2-Gläsern mit $R^+ = Rb^+, K^+, Na^+, Li^+$ zeigen (Zdaniewski et al. (1976)), dass die Intensität $Q^{-1}_{m,\gamma}$ und die Temperatur $T_{m,\gamma}$ dieses Maximums abhängig ist von der Feldstärke $F = \frac{z}{a^2}$ der entsprechenden Kationen mit der Wertigkeit z und dem Van der Waals-Radius a. Dabei wird ebenfalls deutlich, dass der γ_{R^+}-Prozess immer in Verbindung zum β_{H_2O}-Prozess steht, der ein Maximum bei ca. 200°C aufweist (vgl. Abb. 7.6).

Betrachtet man weiterhin ternäre Gläser mit zwei verschiedenen Arten an Alkaliionen, so beobachtet man das Auftreten eines weiteren Maximums, dem Mischalkalipeak β_{mix} im Bereich des Wasser-Maximums. In Abb. 7.7 ist die Abhängigkeit des β_{mix} Maximums von Na_2O zu K_2O für ein $(25-x)Na_2O$-xK_2O-$75SiO_2$ dargestellt. Das Extremum bei

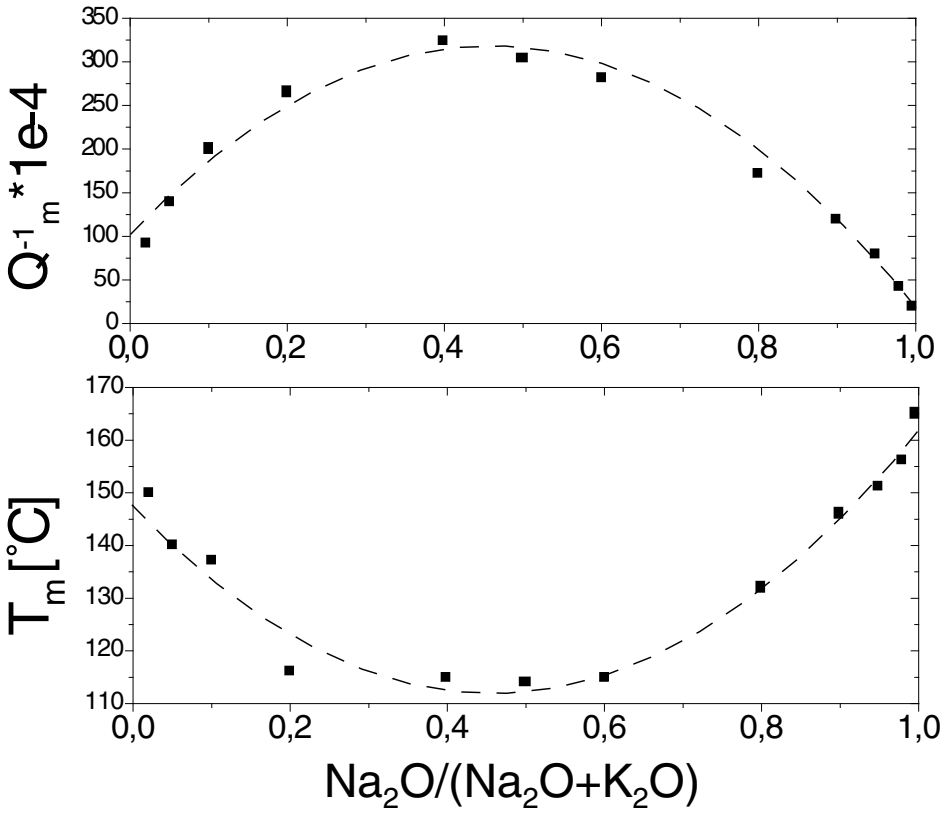


Abbildung 7.7: Mischalkalieffekt im β_{mix}-Maximum der inneren Reibung Q^{-1} eines Alkalisilikatglases (Daten aus DEEG (1958b) und DEEG (1958a)).

einem Verhältnis $Na_2O/K_2O = 1$ stellt den so genannten Mischalkalieffekt dar.

Bei einer Temperatur von ca. 320°C ist mit weiteren Relaxationsprozessen zu rechnen. Zum einen ein $\beta'_{R^{2+}}$-Prozess der in direkter Verbindung zur Mobilität von Erdalkaliionen steht und zum anderen die Bewegung von BO und NBO, mit einer Aktivierungsenergie von ca. $200kJ/mol$. Eine wesentliche Schlussfolgerung aus den Untersuchungen von MARTINY (2001) an ternären Alkali-Erdalkali Silikatgläsern ist, dass in Systemen mit zwei Ionenarten, bei denen die eine wesentlich schneller ist als die andere, das Ionenradienverhältnis die Aktivierungsenergie der langsamen Ionen beeinflusst. Je ähnlicher die Ionenradien sind, desto geringer ist die Aktivierungsenergie.

Durch die Komponente Al_2O_3 verändert sich die Lage und Intensität der Maxima. Für das von DAY und RINDONE (1962a) sowie DAY und RINDONE (1962b) untersuchte ternäre Natrium-Alumosilikatglas nimmt mit steigendem Al_2O_3-Gehalt der γ_{Na^+} zu sowie der β_{H_2O}-Peak ab, wobei bei einem Verhältnis $Al_2O_3/Na_2O = 1$ der γ_{Na^+}-Prozess maximal wird und der β_{H_2O}-Prozess nicht mehr beobachtet werden kann (vgl. Abb. 7.8). In Messungen an Mischalkali-Alumosilikatgläsern mit $Al_2O_3/Na_2O = 1$ von SAKAMURA und YASUI (1985) sowie SAKAMURA und YASUI (1989) zeigt sich, wie im Fall der ternären Mischalkaligläser, die Ausbildung eines Mischalkali-Maximums β_{mix} bei ca. 100°C, dass bei einem Verhältnis von $Na_2O/K_2O = 1$ ein sehr starkes Maximum aufweist, welches sich durch die Überlagerung des γ_{Alk} und β_{mix}-Prozesses bildet. Zum Vergleich ist in Abb. 7.9 der dem Verlauf der inneren Reibung Q^{-1} des JAL-Obsidians

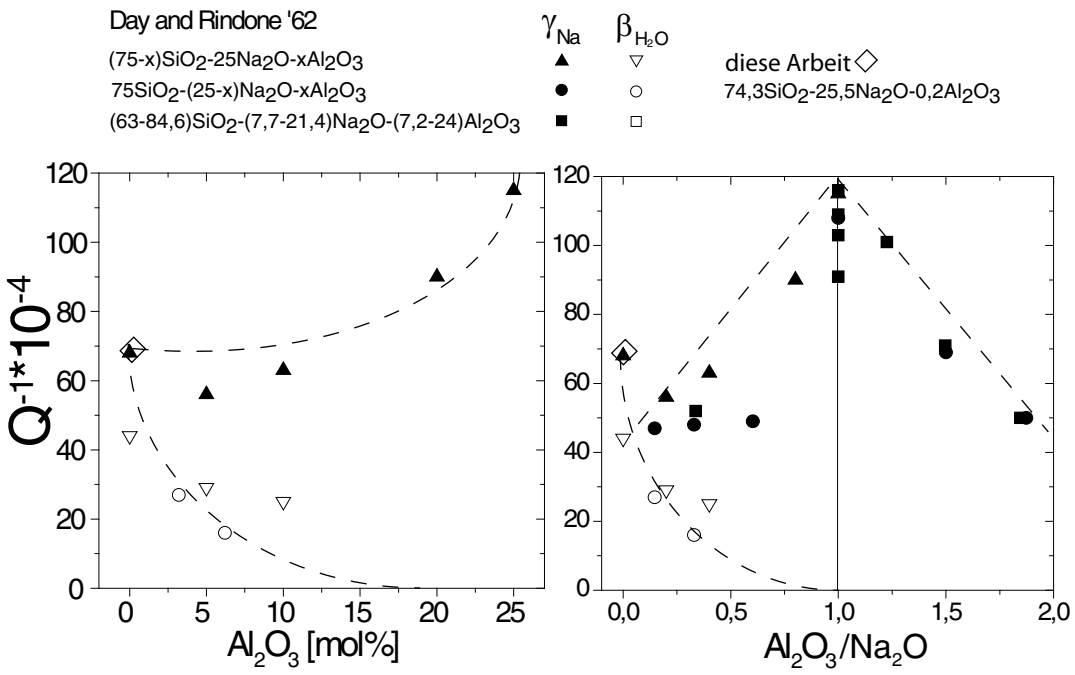


Abbildung 7.8: Abhängigkeit des γ_{Na^+} und β_{H_2O} Maximums der inneren Reibung Q^{-1} vom (links) Al_2O_3-Gehalt und (rechts) vom Verhältnis Al_2O_3/Na_2O verschiedener Natrium-Alumosilikatgläser (Day und Rindone (1962a), Day und Rindone (1962b)).

eingezeichnet. Sakamura und Yasui (1985) führen zusätzlich Messungen an Gläsern, bei denen der Al_2O_3-Gehalt auf Kosten des SiO_2-Gehaltes variiert wird, für konstantes $Na_2O/K_2O = 19$ durch. Durch die Anwesenheit von Na^+ und K^+-Ionen bildet sich wiederum neben dem γ_{R^+} ein Mischalkali-Maximum β_{mix} aus. Mit steigendem Al_2O_3-Gehalt nimmt die Intensität des γ_{R^+}-Peaks zu, während die des β_{mix}-Peaks abnimmt (Abb. 7.10). Wie im Fall der ternären Natrium-Alumosilikat-Gläser aus der Untersuchung von Day und Rindone (1962a) sowie Day und Rindone (1962b) wird die Intensität von γ_{R^+} maximal und von β_{mix} minimal bei $Al_2O_3/Alk = 1$.

Für die natürlichen Gläser ergeben sich daraus folgende Konsequenzen:

- Das Wasser-Maximum wird stark durch den Al_2O_3-Gehalt unterdrückt.
- Das Verhältnis $Al_2O_3/Alk \approx 1$ führt zur Ausbildung eines intensiven γ_{R^+}-Maximums.
- Die Anwesenheit von zwei verschiedenen Alkaliionen K^+ und Na^+ führt zur Ausbildung eines Mischalkalimaximums β_{mix} bei $\approx 140°C$.
- Der γ_{R^+}-Prozess überlagert sich mit dem β_{mix}-Prozess und sollte ein Plateau mit relativ hoher innerer Reibung bei $RT - 300°C$ aufweisen.
- Durch die Anwesenheit zweiwertiger Kationen tritt ein weiterer Relaxationsprozess $\beta'_{R^{2+}}$ im Bereich der Glasübergangstemperatur auf, der unter Umständen ein eigenes Maximum ausbilden kann und den γ_{R^+}-Prozess zu höheren Temperaturen verschiebt.

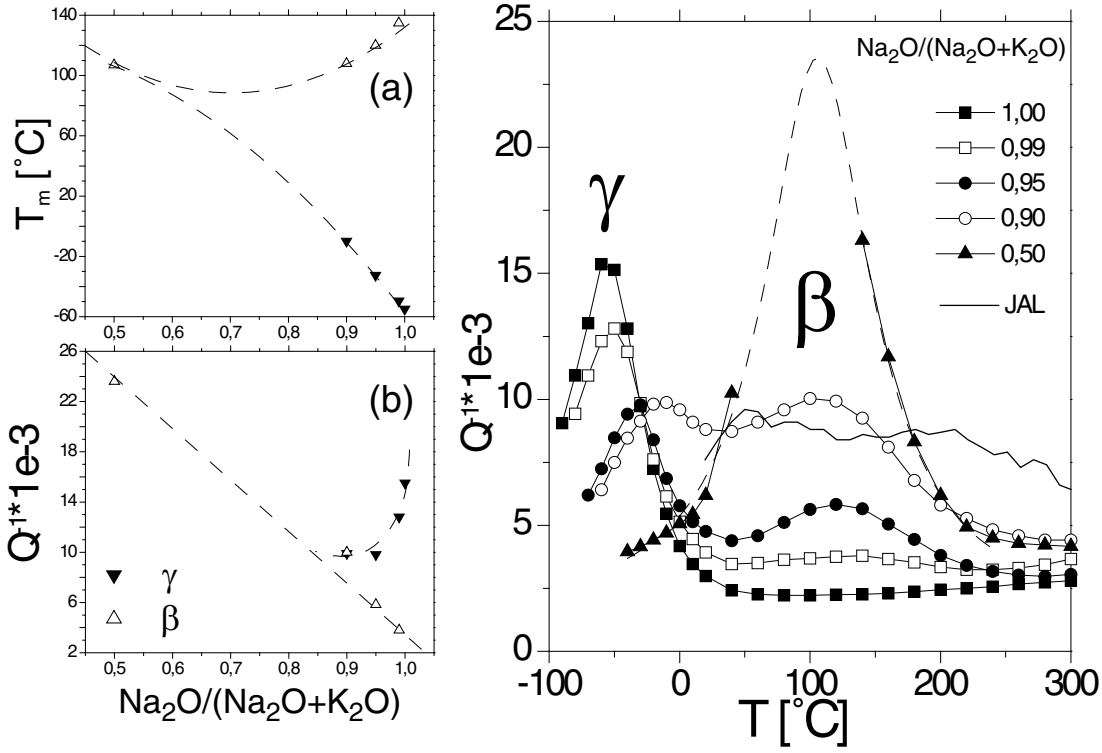


Abbildung 7.9: (links) Abhängigkeit des Auftretens der Maxima ((a) Maximatemperatur T_m und (b) innere Reibung Q_m^{-1}) im Verlauf der inneren Reibung Q^{-1} und (rechts) innere Reibung Q^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur für das System $(20-x)Na_2O$-xK_2O-$20Al_2O_3$-$60SiO_2$ (SAKAMURA und YASUI (1985), SAKAMURA und YASUI (1989)) sowie dem JAL-Obsidian. Die gestrichelte Linie stellt die Extrapolation durch Anpassung einer Lorentz-Kurve dar.

Die Zusammenstellung der Daten zur inneren Reibung der vulkanischen Gläser bestätigt die obigen Annahmen (Abb. 7.11). Bei den Proben LIP, RAB, YEL und JAL ist eine Überlagerung aus zwei Prozessen angedeutet. ATS, MIL, QUI und VUL weisen ein ausgeprägtes Plateau auf. Eine Ausnahme ist die DYR-Probe. Hier scheint das γ_{R^+}-Maximum unterhalb RT zu liegen. Es deutet sich jedoch ebenfalls ein weiteres Maximum bei $\approx 100°C$ an. In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Wie in Abschnitt 6.1 angedeutet, ist der Verlauf des Speichermodules unterhalb T_g ebenfalls abhängig von der chemischen Zusammensetzung. Im speziellen Fall der Obsidiane kann davon ausgegangen werden, dass M_{RT} sekundär abhängt von der chemischen Zusammensetzung, durch Ionenbewegung im Glasnetzwerk, jedoch im wesentlichen durch den Wassergehalt bestimmt wird. Es existieren jedoch im Gegensatz zur Q^{-1}-Spektroskopie praktisch keine Untersuchungen zwischen elastischen Eigenschaften und dem Wassergehalt von synthetischen und natürlichen Gläsern. Interessant ist in diesem Zusammenhang das Auftreten der LIP-Probe mit dem geringsten E-Modul $M_{RT} = 61GPa$.

In Analogie zum E-Modul zeichnet sich ein ähnliches Bild für den Abfall des Speichermodules mit der Temperatur $\frac{\partial M'}{\partial T}$ ab (Abb. 6.6, 6.4 und 7.12), wobei die Abhängigkeit vom Wassergehalt geringer ist und man ein Minimum bei einem Verhältnis $Al_2O_3/Alk = 1$

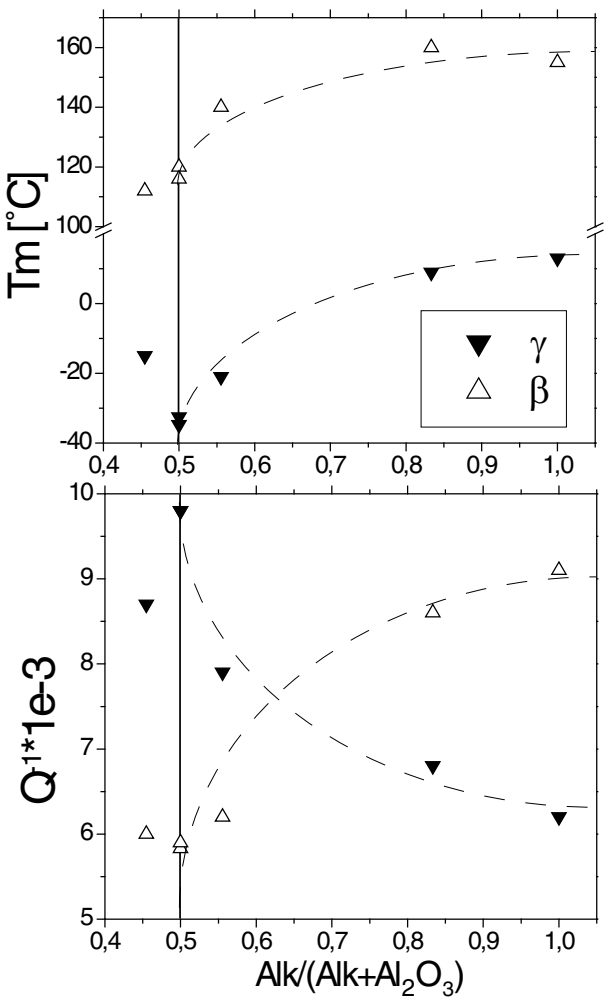


Abbildung 7.10: (oben) Abhängigkeit der Temperatur des γ_{R^+}-Maximums und des Mischalkalimaximums β_{mix} sowie (unten) die Intensität des entsprechenden Maximums der inneren Reibung Q^{-1} im System $(4-x)SiO_2$-$0,95Na_2O$-$0,05K_2O$-xAl_2O_3 nach Messungen von Sakamura und Yasui (1985).

vermuten kann. In Abb. 7.13 sind die berechneten und gemessenen E-Module der Obsidiane sowie der synthetischen Gläser gegenübergestellt. Die berechneten Module sind für die synthetischen Gläser im Mittel $\approx 7\%$ geringer als die berechneten (vgl. Tab. 7.3). Der Grund hierfür ist, dass das Model von Priven (2001) von einem temperaturunabhängigen Speichermodul ausgeht, was sich bei der Betrachtung der Gläser NCS, KCS und CCS nachweisen lässt: die Temperaturabhängigkeit nimmt von NCS zu CCS um $\approx 95\%$ ab und der Fehler bei der Berechnung des E-Modules um 80%. Der E-Modul bei RT wird über die Maxwell-Relation aus der Scherviskosität und der Relaxationszeit an T_g bestimmt, was bei der Betrachtung der Speichermodule bei T_g in Abb. 7.13 hervorgeht. Es zeigt sich jedoch eine deutliche Proportionalität zwischen berechneten und gemessenen Modulen bei RT.

Für die Obsidiane sagt das Modell von Priven (2001) einen mittleren E-Modul von $(68,8 \pm 0,7)GPa$ voraus, gemessen wurde $(74 \pm 7)GPa$. Der Mittelwert $\bar{M}_{RT}$ ist wiederum um $\approx 7\%$ höher als der berechnete. Für den Mittelwert des Speichermodules bei T_g ergibt

Tabelle 7.2: Temperatur und Intensität der Maxima in der inneren Reibung Q^{-1} unterhalb T_g ohne Untergrundkorrektur.

	Al_2O_3/Alk	$T_{m,\gamma_{R+}}$ [°C]	$Q^{-1}_{m,\gamma_{R+}}$	$T_{m,\beta_{mix}}$ [°C]	$Q^{-1}_{m,\beta_{mix}}$	T_{min} [°C]	Q^{-1}_{min}	$Q^{-1}_{Plateau}$
RAB	1,06	54	0,010	182	0,0070	342	0,005	–
JAL	0,90	63	0,009	179	0,0090	342	0,006	–
LIP	1,08	91	0,009	182	0,0070	293	0,004	–
YEL	1,07	106	0,011	264	0,0100	395	0,005	–
ATS	1,29	152	0,007	314	0,0070	389	0,005	–
MIL	1,36	72	0,012	142	0,0110	(317)	–	0,009
VUL	1,09	121	0,009	280	0,0097	(355)	–	0,0098
QUI	1,55	195	0,010	431	0,0080	(500)	–	0,0076
DYR	1,46	–	–	105	0,0094	(431)	–	0,004

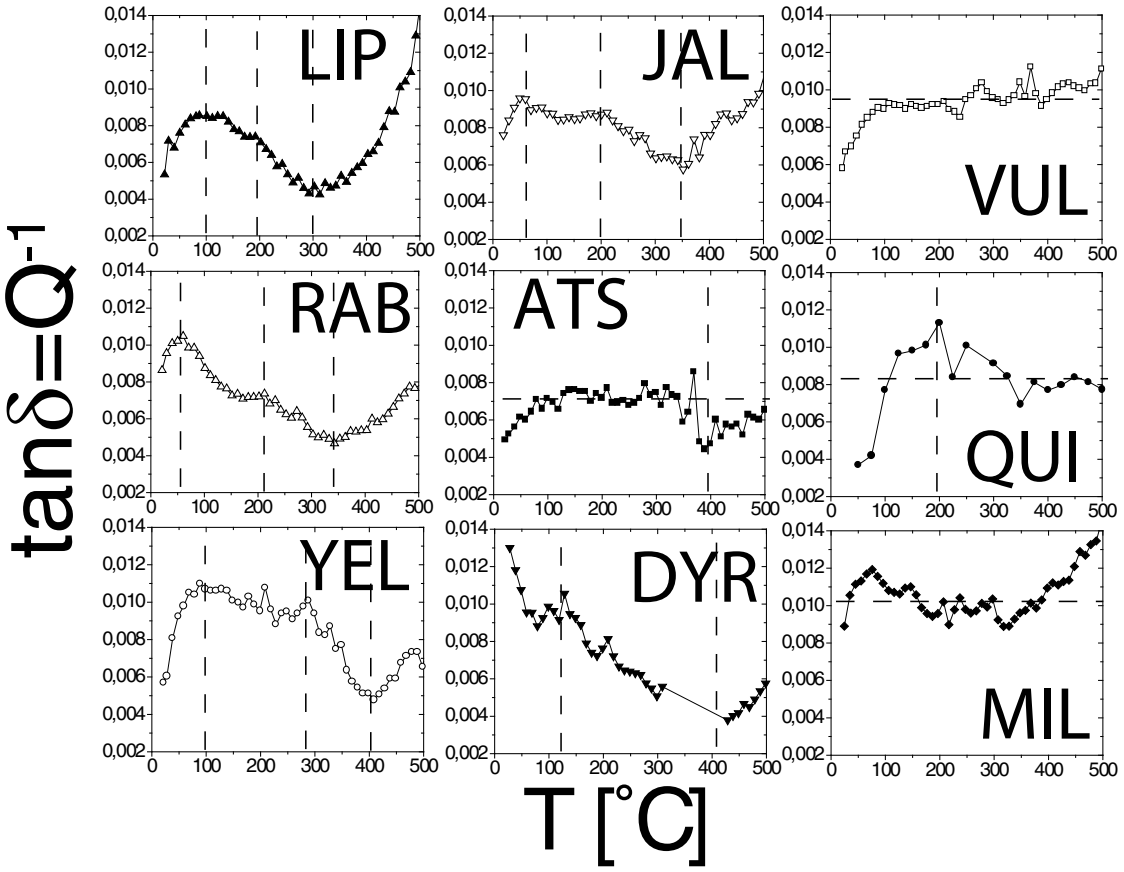


Abbildung 7.11: Innere Reibung Q^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur T unterhalb T_g für die vulkanischen Gläser.

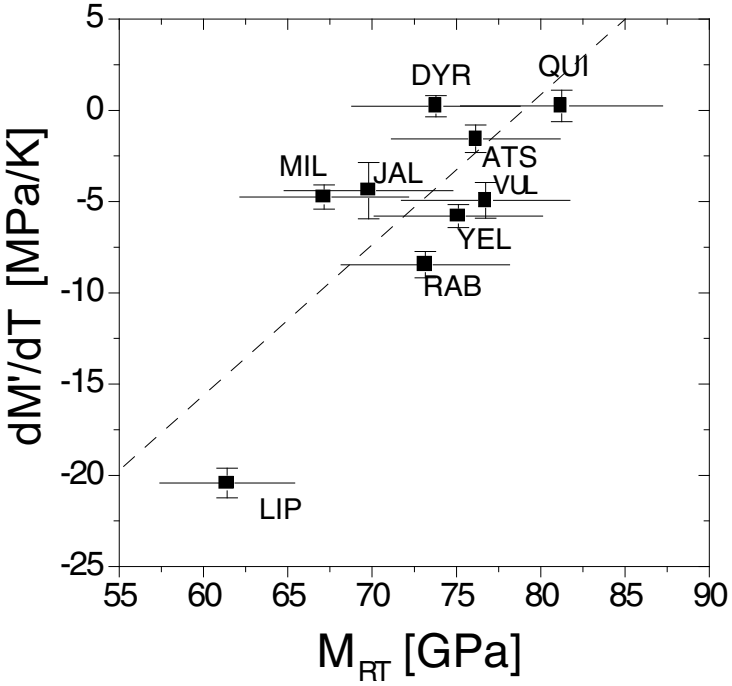


Abbildung 7.12: Abfall des Speichermodules mit der Temperatur $\frac{\partial M'}{\partial T}$ aufgetragen gegen den E-Modul M_{RT} bei RT.

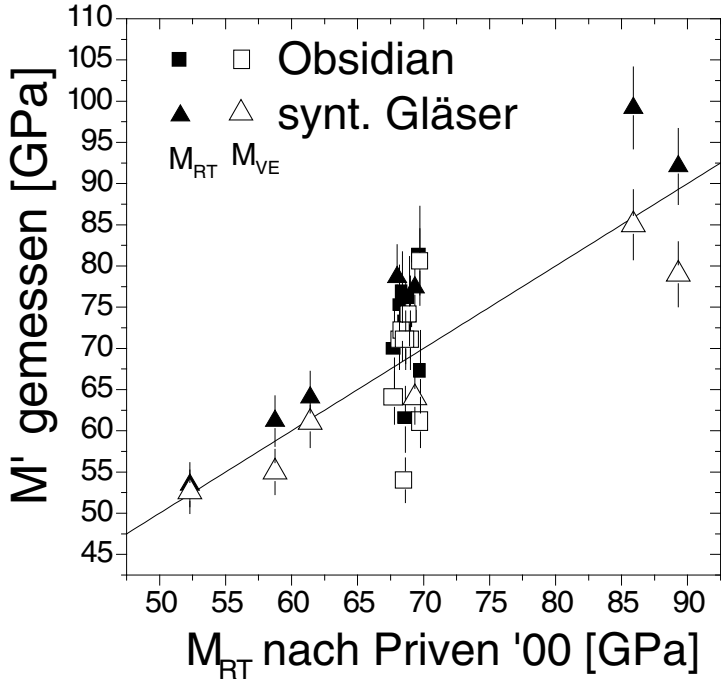


Abbildung 7.13: Vergleich der gemessenen E-Module bei RT M_{RT} und an T_g M_{VE} mit den nach der Methode von Priven (2001)(sciglass-Datenbank) berechneten. Für die durchgezogene Linie ist berechneter und gemessenener E-Modul gleich.

Tabelle 7.3: Vergleich der gemessenen E-Module bei RT M_{RT} mit den nach der Methode von PRIVEN (2001)(sciglass-Datenbank) berechneten.

Glas	M_{RT} $[GPa]$ Messung	PRIVEN (2001)	$\frac{M_{RT}^{mess}-M_{RT}^{calc}}{M_{RT}^{mess}}$ [%]	$\frac{\partial M'}{\partial T}$ $[MPa/K]$
NCS	77	69,3	10	-20,8
KCS	64	61,4	4	-4,4
CCS	53	52,3	2	-0,9
$Na_2Si_3O_7$	61	58,8	4	-12,0
Di	92	89,3	3	-18,5
Co	99	85,9	13	-19,8
SiO_2	79	68,0	14	5,6
YEL	75	68,2	9	-5,8
VUL	77	68,4	11	-4,9
MIL	67	69,8	-4	-4,8
LIP	61	68,6	-12	-20,4
DYR	74	69,0	6	0,2
ATS	76	68,9	9	-1,6
QUI	81	69,7	14	0,2
ISL	73	68,6	6	-8,5
JAL	70	67,8	3	-4,4

sich in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten $\approx (69 \pm 7)GPa$ (vgl. Abb. 7.13). Da im Modell keine Volatile berücksichtigt werden können, streuen die gemessenen Werte wesentlich stärker als die berechneten.

b) Temperaturvorgeschichte

Um den Einfluss der Temperaturvorgeschichte auf das mechanische Relaxationsverhalten abzuschätzen, wurden am synthetischen Glas $Na_2Si_3O_7$ und vulkanischen Glas MIL systematisch Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die stäbchenförmigen Proben in der Biegependelapparatur bis auf die Temperatur des mechanischen Glasübergangs T_{mech} bei einer Relaxationszeit von $\approx 1,5s$ aufgeheizt, $\approx 15min$ getempert und danach mit unterschiedlichen Raten q (synthetischen Glas $Na_2Si_3O_7$: (150, 25, 10, 1)$\frac{K}{min}$, MIL-Obsidian: (150, 25, 10, 5, 2, 1)$\frac{K}{min}$ abgekühlt, was Relaxationszeiten von $\approx$(0.03, 0.2, 0.5, 1, 2.5, 5)min entspricht. Der Absolutwert des Speichermodules bei Raumtemperatur ist mit einem Fehler der Einzelmessung von $< 7\%$ behaftet. Um den Vorgeschichteeffekt genauer zu erfassen, wird im weiteren immer die Differenz des Modules $\Delta M_{RT} = M_{RT}(q) - M_{RT}(q_{10})$ bei der entsprechenden Kühlrate $M_{RT}(q)$ und des Modules $M_{RT}(q_{10})$ bei einer Kühlrate von $10k/min$ betrachtet. In Abb. 7.15 wird ersichtlich, dass mit steigender Kühlrate die Differenz ΔM_{RT} fällt. Der Effekt ist hierbei bei der MIL-Probe deutlicher als bei $Na_2Si_3O_7$. Aus der linearen Anpassung kann folgendes abgeleitet werden:

- Wenn sich die Kühlrate um eine Größenordnung ändert, so ergibt sich, bei Annahme eines E-Modules $M_{RT}(q_{10}) \approx 70GPa$, eine Änderung um $0,5\%$ im Fall des

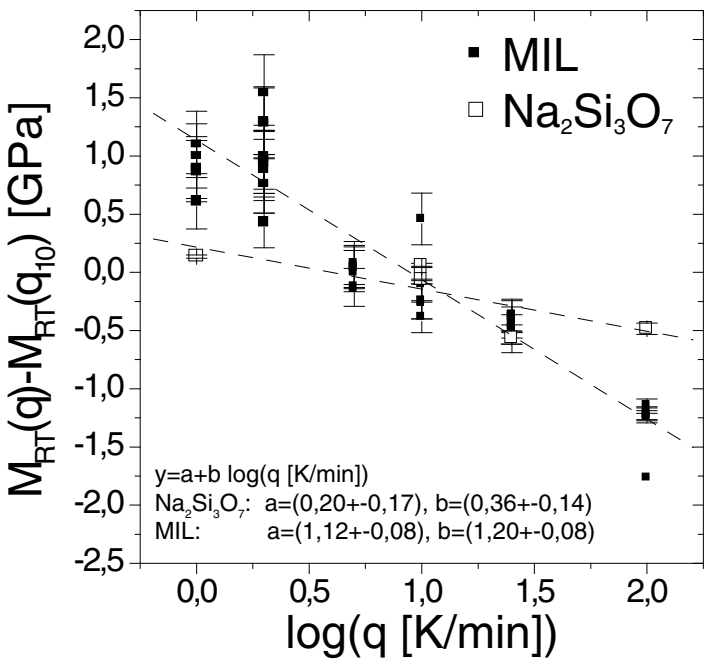


Abbildung 7.14: Differenz des Speichermodules bei RT $\Delta M_{RT} = M_{RT}(q) - M_{RT}(q_{10})$ der entsprechenden Kühlrate $M_{RT}(q)$ und des Modules $M_{RT}(q_{10})$ bei einer Kühlrate von $10k/min$ in Abhängigkeit von der Kühlrate q.

synthetischen Glases und um $1,7\%$ im Fall des Obsidians.

- Bei Obsidianen ist mit einer Kühlrate von $8K/a \leq q \leq 220K/a$ zu rechnen (Kloess (2000)), d.h. $-6,6 \leq \log(q[K/min]) \leq -5,2$ also für die Referenzkühlrate von $\log(q_{10}) = 1$ steigt M_{RT} zwischen $\approx 3\%$ und $\approx 10\%$ an.

- Zwischen einzelnen Obsidianen kann nicht anhand der Temperaturvorgeschichte unterschieden werden.

- Der E-Modul, ermittelt aus dem Biegependelexperiment, ist kein geeignetes (sensitives) Maß zur Charakterisierung der Temperaturvorgeschichte.

Das $Na_2Si_3O_7$-Glas hat im Vergleich zum Obsidian einerseits ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis und weist andererseits das typische Wasser-Maximum β_{H_2O} auf. Es ist zu erwarten, dass die Temperaturvorgeschichte die Platzwechselprozesse unterhalb T_g beeinflusst. Aus diesem Grund fanden die Untersuchungen zu den durch die Temperaturvorgeschichte induzierten Effekten im mechanischen Spektrum am $Na_2Si_3O_7$-Glas statt (Abb. 7.15).

Der Speichermodul erweist sich als praktisch unabhängig von der Temperaturvorgeschichte. Der Anstieg des Speicher- und Verlustmodul im Bereich $< 50°C$ für die Kühlrate $150K/min$ ist ein Messfehler innerhalb der Fehlergrenzen. Die signifikante Erhöhung des Verlustmodules M'' unterhalb von T_g kann auf die Temperaturvorgeschichte bezogen werden.

In Abb. 7.16 und Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse der Analyse des β_{H_2O}-Maximums dargestellt. Die Temperatur das Maximums T_m ist keine Funktion der Kühlrate q und

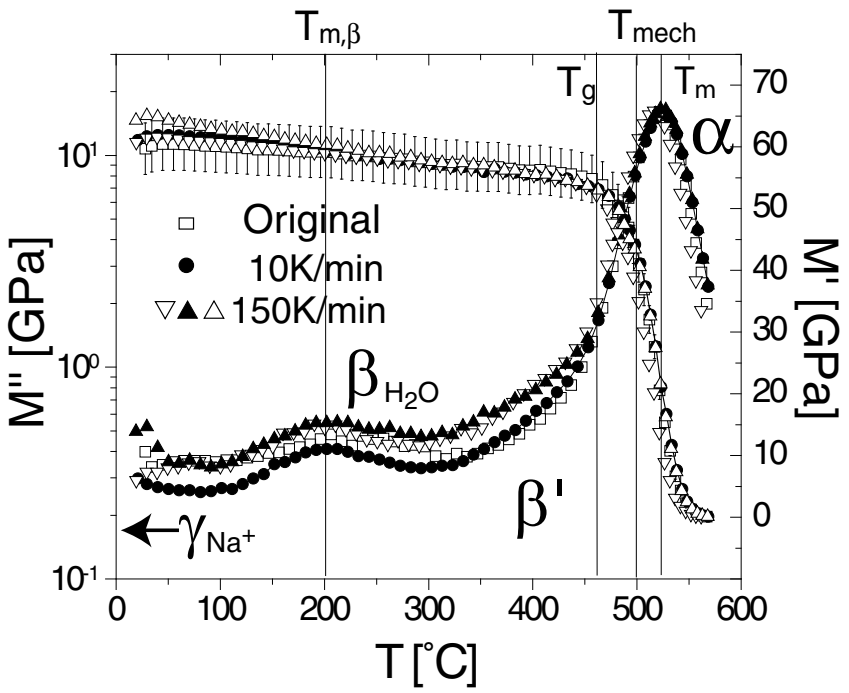


Abbildung 7.15: Komplexer Modul $M^\star$ aus (5.7) und (5.8) in Abhängigkeit von der Temperatur für das $Na_2Si_3O_7$-Glas mit verschiedener Temperaturvorgeschichte.

dementsprechend ebenfalls nicht die Aktivierungsenergie E_a[3]. Zur Charakterisierung wurde das Maximum mittels des GMM sowie nach Gleichung (6.1) aus Abschnitt 5.3 und einer empirischen Funktion angepasst, die von ROLING und INGRAM (1998b) zur Analyse mechanischer Verlustspektren vorgeschlagen wurde:

$$Q^{1-}(T) \propto \frac{1}{(\omega\tau(T))^{-n} + (\omega\tau(T))^{m}} \tag{7.26}$$

mit den Parametern $m \approx 0,26$ und $n \approx 0,41$. Die Daten der Anpassung sind in Tabelle 7.4 zusammengestellt. Die aus Gleichung (7.26) bestimmten Aktivierungsenergien stimmen gut mit den aus T_m ermittelten überein, wobei die beiden Parameter wesentlich kleiner sind (Tab. 7.4). Mit den Roling Parametern erhält man Aktivierungsenergien, die mit den E_a^{GMM} Werten übereinstimmen. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Untergrund (Reibungseffekte durch die Einspannung der Probe, die bei der Leermessung nicht erfasst werden) bei den Biegependelexperimenten wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei der $DMTA$-Anlage von ROLING und INGRAM (1998b) und MARTINY (2001) und so die Maxima unterhalb T_g „verschmieren“. Die tatsächliche minimale Glasdämpfung ist also noch unterhalb der mit der Messmethode erreichbaren Auflösung, jedoch lassen sich die Proben, die mit der Anlage gemessen wurden untereinander vergleichen.
Ein Trend ist im Maximum der inneren Reibung zu beobachten. Mit steigender Kühlrate also mit einer Verdichtung der Struktur nimmt Q_m^{-1} zu. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Ursache des β_{H_2O}-Prozesses noch nicht hinreichend geklärt ist (siehe Abschnitt 5.1). Nach dem sehr vereinfachten Modell des Doppelminimumpotentials, das in Abschnitt

[3] E_a wurde mittels Gleichung (5.19) mit dem Vorfaktor $f_0 = \frac{k_B T_m}{h}$ berechnet.

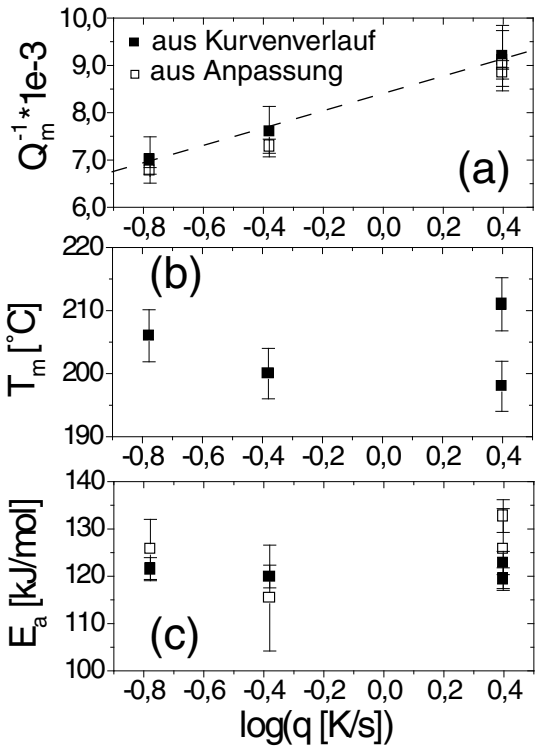


Abbildung 7.16: (a) Maximum der inneren Reibung Q_m^{-1}, (b) Temperatur des Maximums T_m und (c) Aktivierungsenergie E_a des β_{H_2O}-Prozesses in Abhängigkeit von der Kühlrate q für das $Na_2Si_3O_7$-Glas

7.1 eingeführt wurde, steigt die pro Volumen dissipierte Energie mit der Anzahldichte der Ionen N_A, dem Kopplungsfaktor γ und dem Abstand zwischen den Potentialminima x. Durch die Temperaturbehandlung wird damit die Aktivierungsenergie nicht beeinflusst. Unter diesen Umständen sollten Effekte unterhalb T_g im Spektrum der inneren Reibung zur Untersuchungen der Temperaturvorgeschichte genutzt werden können. Zur Anwendung bedarf es jedoch bei definierten Temperaturen auftretende Prozesse, wie im Beispiel des $Na_2Si_3O_7$-Glases und ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis. Weiterhin wird damit klar, dass die Vergleichbarkeit der Relaxationsprozesse unterhalb T_g zwischen verschiedenen Gläsern abhängt von der Temperaturbehandlung. Die Charakterisierung der Obsidiane im Hinblick auf die Temperaturvorgeschichte ist aus den genannten Gründen nicht

Tabelle 7.4: Daten des β_{H_2O}-Maximums für das $Na_2Si_3O_7$-Glas.

q $[\frac{K}{min}]$	T_m $[°C]$	Q_m^{-1}	$E_a(T_m)$ $[\frac{kJ}{mol}]$	E_a^{Fit} $[\frac{kJ}{mol}]$	m	n	E_a^{GMM} $[\frac{kJ}{mol}]$	β	ΔM $[GPa]$
Original	225	0,0081	126	155	0,03	0,37	60(16)	0,30	1,14
10	206	0,0070	121	126	0,12	0,17	58(16)	0,28	1,04
25	200	0,0076	120	115	0,17	0,14	57(27)	0,23	0,87
150	211	0,0092	123	126	0,12	0,14	60(17)	0,26	1,21
150	198	0,0091	119	133	0,08	0,32	56(14)	0,26	1,18

zufriedenstellend durchzuführen.

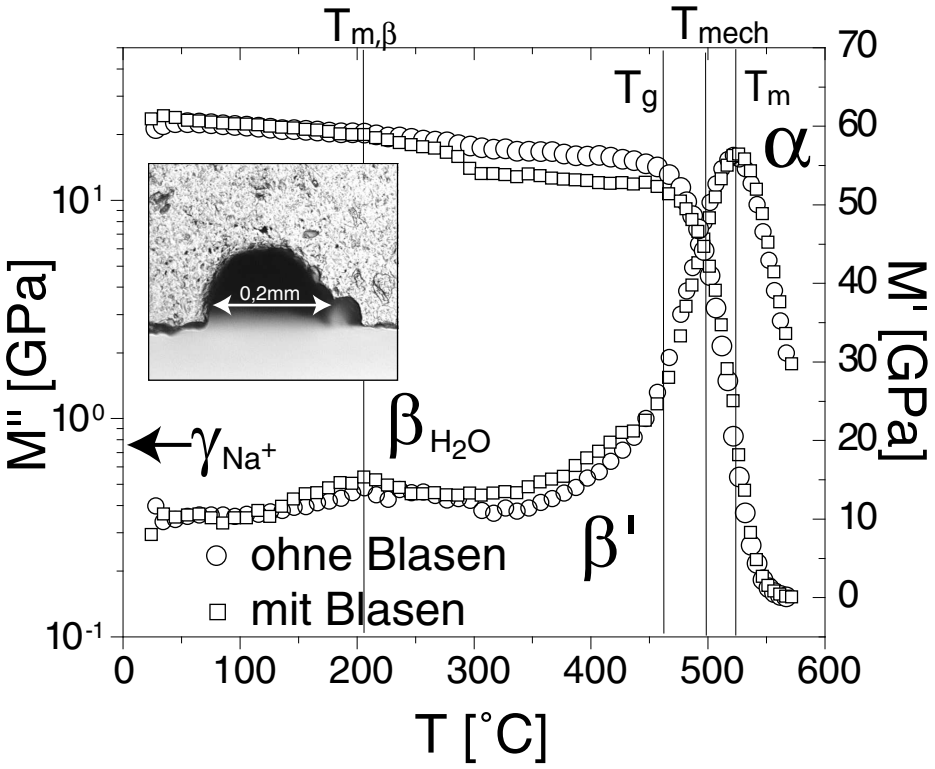


Abbildung 7.17: Komplexer Modul $M^\star$ aus (5.7) und (5.8) in Abhängigkeit von der Temperatur für das $Na_2Si_3O_7$-Glas mit und ohne Blasen.

c) Blasen und Kristalle

Abb. 7.18 zeigt wiederum das mechanische Spektrum des $Na_2Si_3O_7$-Glases. Dargestellt ist die Messung mit und ohne Blasen ($< 2Vol.\%$ mit Blasendurchmesser $d \approx 0.2mm$). Das Spektrum des blasigen Glases hat ein geringeres Signal/Rausch-Verhältnis, der Verlauf ist relativ unruhig. Bei einer Temperatur $\approx 286°C$ kommt es zu einer stufenförmigen Abnahme des Speichermodules um $\approx 2GPa$, was sich im Verlustmodul bei Temperaturen zwischen $(290 - 420)°C$, relativ zum blasenfreien Glas, als eine um $\approx 0,1GPa$ höhere Dämpfung zeigt. Dieser Effekt stellt keinen Relaxationsprozess dar, sondern eine Instabilität der Probe durch vermutliche Rissbildung an Blasen auf der Oberfläche. Oberhalb der Glasübergangstemperatur schließen sich die Risse und der Verlauf der beiden Gläser ist identisch.

In Untersuchungen von BARK-ZOLLMANN ET AL. (1997b) und WAGNER ET AL. (2001) konnte gezeigt werden, dass Oberflächenkristallisation[4] eines Cordieritglases das mechanische Relaxationsverhalten im Fall der Biegependelapparatur im gesamten zugänglichen Temperaturbereich stark verändert. Ab $\approx 950°C$ lassen sich Kristallisationsprozesse

[4]Primäre Kristallphase ist eine metastabile Hochquarzmischkristallphase: μ-Cordierite. Bei höheren Temperaturen entsteht die Hochtemperaturmodifikation der α-Cordierite. Glas und kristalline Phase haben Cordierite-Stöchiometrie ($2MgO$-$2Al_2O_3$-$5SiO_2$) (HEIDE ET AL. (1992), HEIDE ET AL. (1996a), GABER und LORENZ (2000))

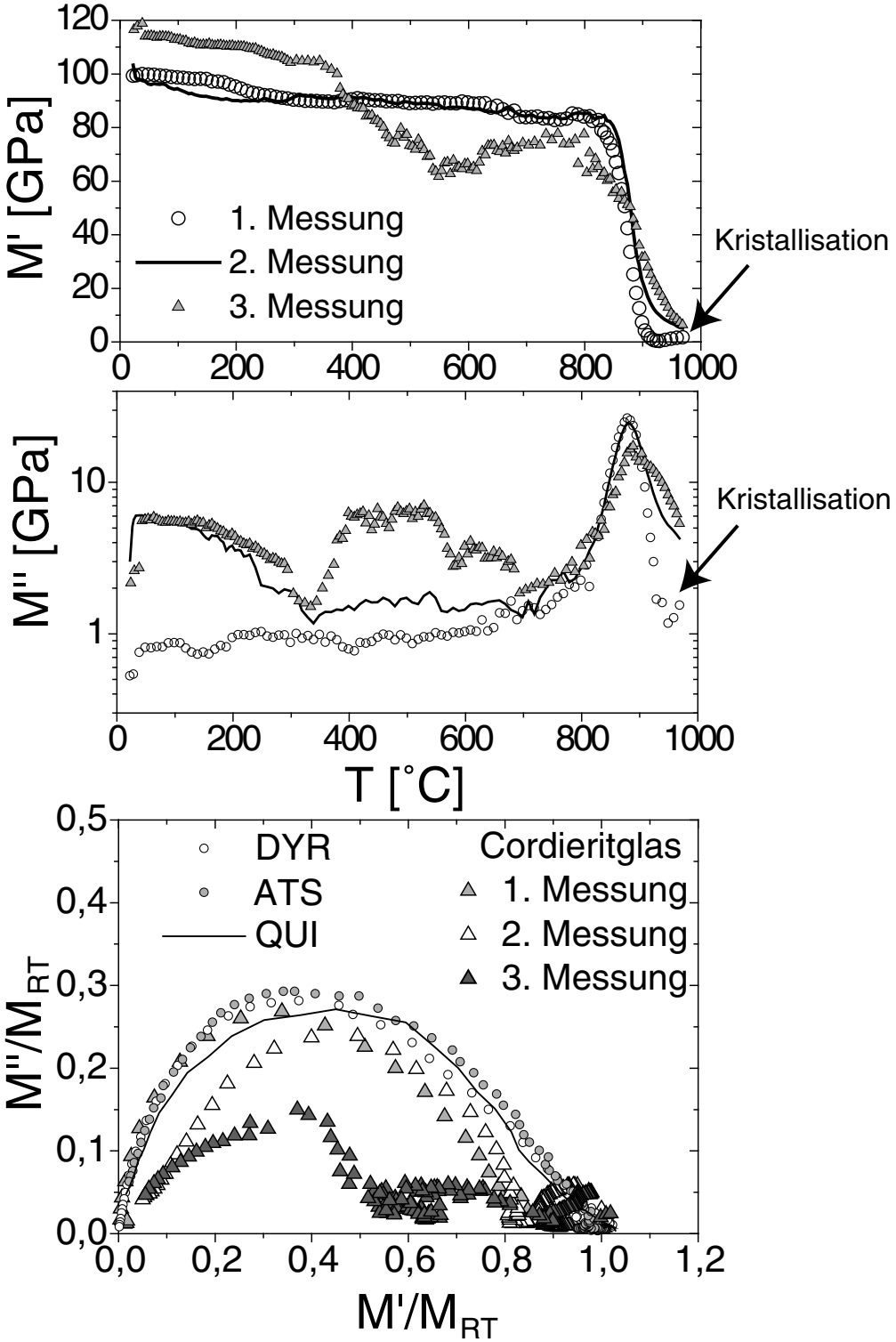


Abbildung 7.18: (a) und (b) komplexer E-Modul $M^\star$ aus (5.7) und (5.8) in Abhängigkeit von der Temperatur sowie (c) in der Gauß'schen Zahlenebene für das Co-Glas nach unterschiedlicher Temperaturbehandlung sowie den Obsidianen ATS, DYR und QUI.

im Ansteigen der Dämpfung und des Speichermodules in der ersten Messung beobachten. Das Glas wurde zwischen $\approx 950°C$ und $970°C \approx 45min$ gehalten und mit $\approx 150K/min$ abgekühlt. Die zweite Messung zeigt deutlich den Effekt der Kristallisation. Die dritte Messung wurde nach Wiederholung der oben beschriebenen Temperaturbehandlung durchgeführt.

Die Effekte, die sich unterhalb T_g nach der Temperaturbehandlung bemerkbar machen, können nur schwer interpretiert werden. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist sehr gering. Es treten im allgemeinen sehr heterogenen Verlauf der Dämpfung Extremwerte von bis zu $5GPa$ also fast das 10-fache der Dämpfung des unbehandelten Glases auf. Bei der dritten Messung schwankt zusätzlich zu den Effekten im Verlustmodul der Speichermodul sehr stark bis zu $60GPa$, verbunden mit starker Streuung der Messwerte. Folgende Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- Die Anwesenheit von geringen Blasen- und Kristallgehalten (wobei hier primär Oberflächenkristallisation betrachtet wurde) verändert das mechanische Relaxationsverhalten messbar.
- Blasen und Kristalle lösen sekundäre Effekte aus, wie die Bildung von Rissen.
- Das Signal/Rausch-Verhältnis wird in beiden Fällen wesentlich verschlechtert, so dass keine klaren Aussagen zur Größenordnung der Effekte möglich sind.
- Im Hinblick auf die vulkanischen Gläser bedeutet dies, dass durch Verunreinigung der Proben mit geringen Blasen und Kristallgehalten das Signal/Rausch-Verhältnis abnimmt.

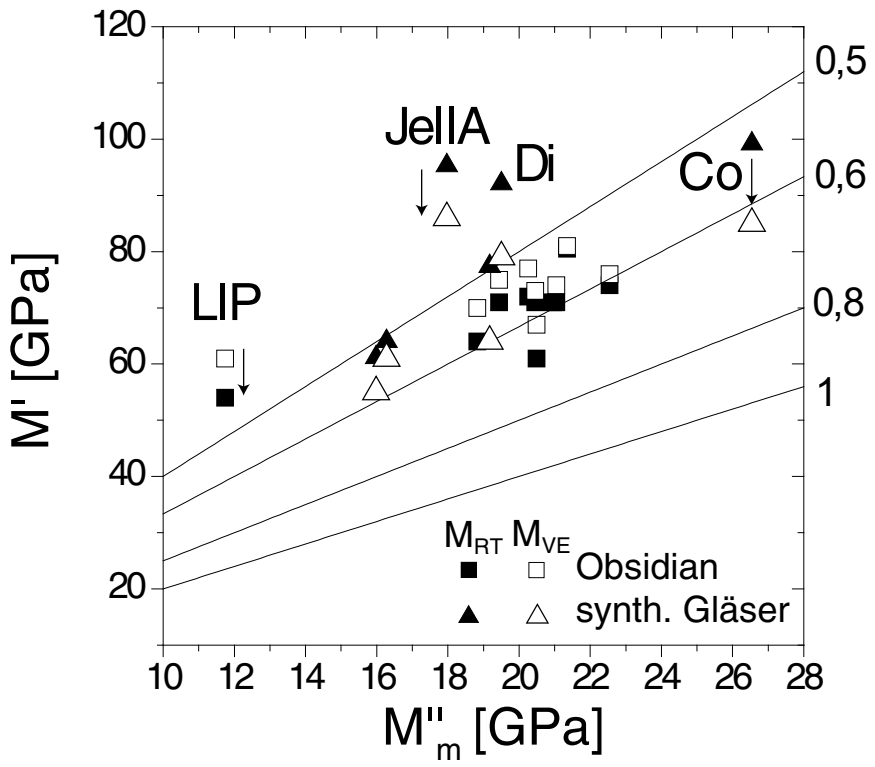


Abbildung 7.19: Gegenüberstellung des Speichermodules bei RT M_{RT} bzw. bei T_g M_{VE} und des Verlustmodules im Maximum M''_m für die Obsidiane und die synthetischen Gläser. Die Erklärung zu den Linien wird im Text gegeben.

7.2.2 Temperaturbereich $T > T_g$

a) Chemische Zusammensetzung und Wassergehalt

Die Gegenüberstellung des Speichermodules M_{RT} bei RT bzw. M_{VE} bei T_g und des Verlustmodules im Maximum M''_m ist in Abb. 7.19 für die vulkanischen und synthetischen Gläser dargestellt. Es zeichnet sich ein allgemeiner Trend ab. Die eingezeichneten Linien weisen auf die Abweichung vom Maxwell-Verhalten ($x = 1$) hin: $M''_m = xM'_{VE,RT}/2$. Für die Obsidiane ergibt die lineare Anpassung $x_{RT} = 0,55 \pm 0,02$ und $x_{VE} = 0,58 \pm 0,02$ sowie für die synthetischen Gläser $x_{RT} = 0,48 \pm 0,03$ und $x_{VE} = 0,54 \pm 0,04$. Die Abweichungen der $JeIIA$-Probe mit $x_{VE} = 0,42$ und der Di-Probe mit $x_{VE} = 0,49$, die auf eine breitere Verteilung von Relaxationszeiten hindeutet, wurde schon in Abb. 6.11 deutlich. Bei $JeIIA$ handelt es sich um ein thermorheologisch komplexes Glas, was vermuten lässt, das Di ebenfalls thermorheologisch komplex ist. Um diesen Nachweis zu führen benötigt man frequenzabhängige Messungen.

Durch die starke Blasenbildung ist der flache Verlauf der LIP-Probe zu erklären ($x_{VE} = 0,4$). Die Entgasungsprozesse und damit verbundene Bildung von Blasen bewirkt eine Veränderung der Probe, die zu einer allmählichen Änderung in den mechanischen Eigenschaften führt, wobei durch den mechanischen Glasübergang das viskoelastische Verhalten dominiert wird. Der Parameter x ist ein gegenüber der chemischen Zusammensetzung relativ unabhängiges Maß, womit Abweichungen als physikalisch induzierte

Prozesse gedeutet werden können im Gegensatz zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung bzw. des Wassergehaltes, die die Eigenschaften des Glases verändern.

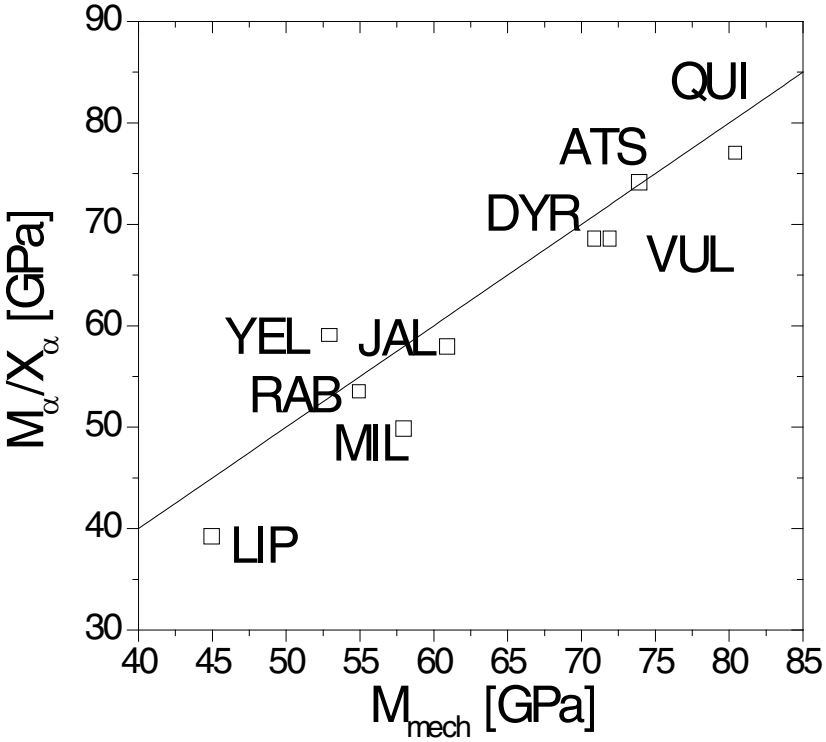


Abbildung 7.20: E-Modul des α-Prozesses ermittelt aus der Anpassung des GMM M_α/X_α gegen den E-Modul am mechanischen Glasübergang $M_{mech} \equiv M_{VE}$.

Die Anpassung mit dem GMM liefert den Modul am mechanischen Glasübergang $M_{mech}|_{T_{mech}}$ (Abb. 7.20) der $\approx 2GPa$ niedriger ist als der E-Modul bei T_g. Im benutzten Modell stellt der β'-Prozess die Überlagerung eines sekundären β-Prozesses und ein durch die Messbedingungen vorgegebenen Übergang vom glasigen in den Gleichgewichtszustand dar. Dieser Effekt wird ebenfalls bei dielektrischer Spektroskopie beobachtet, und gab Anlass zu kontroversen Diskussionen über die Existenz eines β-Prozesses (SCHNEIDER (2000)). Auch in dieser Darstellung fällt die LIP-Probe mit dem geringsten $M_\alpha X_\alpha = 39GPa$ bei einem Mittelwert aller Gläser $(60 \pm 12)GPa$ auf.

In der Darstellung 7.21 kann man verschiedene Trends feststellen. Die Temperatur des α-Maximums T_m nimmt mit steigendem NBO/T und dem Betrag des Überschussoxides ab. Je vollständiger das Glas vernetzt ist, desto höher ist die Maximatemperatur. Diesem Trend folgt ebenfalls die Glasübergangstemperatur sowie die Temperatur beginnender Wasserabgabe (vgl. Abschnitt 4). Einflüsse des Wassergehaltes und der chemischen Zusammensetzung überlagern sich hierbei. Der mechanische Glasübergang des MIL-Obsidians mit dem kleinsten $NBO/T = 2^{-4}$ und einem Überschussoxid nahe null $EO \approx 0,17$ tritt bei der höchsten Temperatur $T_m = 891°C$ auf. Die kleinste Maximatemperatur $T_m = 782°C$ hat der peralkaline JAl-Obsidian mit $NBO/T = 0,023$ und $EO = 1,05$. Selbst $T_m = 789$ des LIP-Obsidians folgt dem Trend. Das Auftreten des mechanischen Glasübergangs (also T_m) wird durch die chemische Zusammensetzung bestimmt (vgl. Untersuchungen an partiell kristallinen Gläsern von MÜLLER ET AL. (2003)).

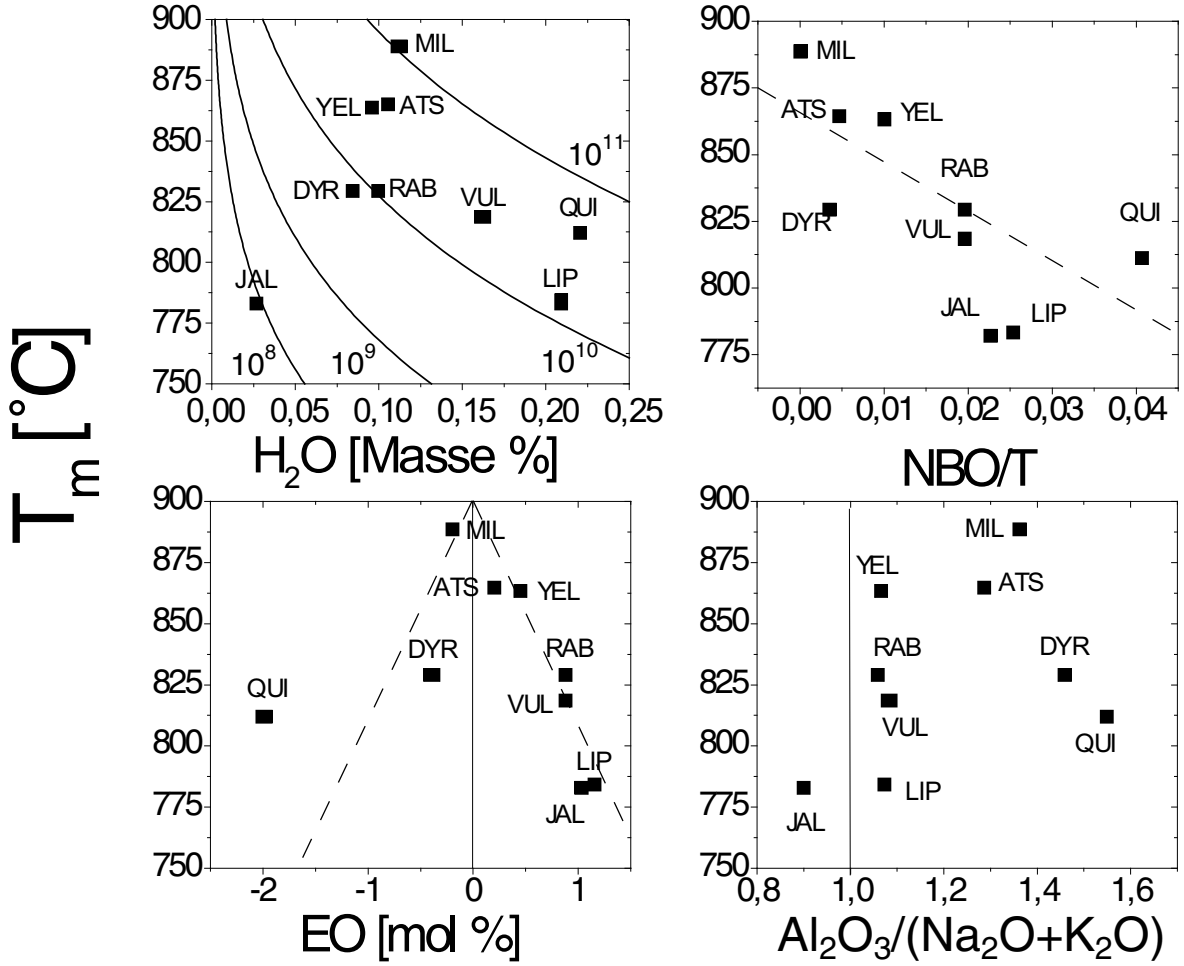


Abbildung 7.21: Abhängigkeit der Temperatur des α-Maximums T_m von der chemischen Zusammensetzung sowie dem Wassergehalt für die untersuchten Obsidiane. Die durchgezogenen Linien sind nach dem Modell von Hess et al. (1996a) für konstante Viskositäten (10^8...10^{11}Pas) berechnet. Die gestrichelten Linien sind als schematische Andeutung eines Trends zu verstehen.

Diese Schlussfolgerung bestätigen die Messungen an der Co-Probe. Bei der dritten Messung nach deutlich im Speichermodul nachweisbarer Oberflächenkristallisation, verschiebt sich die Maximumtemperatur lediglich um $\approx 15K$. Verunreinigungen zeigen sich in der Breite der Maxima und in der Relaxationsstärke.

Aus der Anpassung mittels des GMM lassen sich Aktivierungsenergie und Vorfaktor in der Arrheniusgleichung für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$ bestimmen und mit den Messergebnissen anderer Autoren (Viskositätsmessungen, Torsionspendelmessungen) vergleichen (Abb. 7.22). Alle Obsidiane liegen im Bereich $400kJ/mol$ bei einem $Al/(Al + Si)$-Verhältnis von $\approx 1,5$. Damit stellen die Obsidiane ein Minimum bezüglich der Aktivierungsenergie silikatischer Gläser im Bereich des Glasüberganges dar. SiO_2-Schmelze hat im Vergleich eine Aktivierungsenergie von $\approx 560kJ/mol$. Abweichung vom allgemeinen Trend zeigt der DYR-Obsidian mit einer wesentlich höheren Aktivierungsenergie $E_{a,\alpha} = (544 \pm 15)kJ/mol$ (Abb. 7.22 und 7.23). Die hohe Aktivierungsenergie

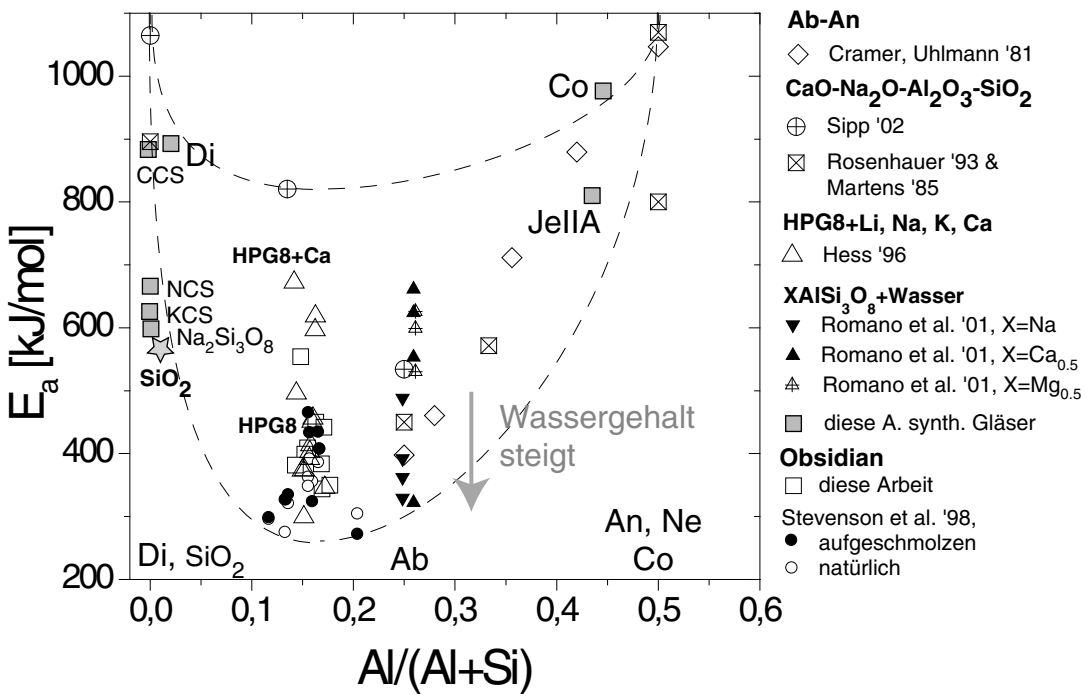


Abbildung 7.22: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für viskoses Fließen bei T_g vom molaren $Al/(Al+Si)$-Verhältnis für verschiedene natürliche und synthetische silikatische Gläser.

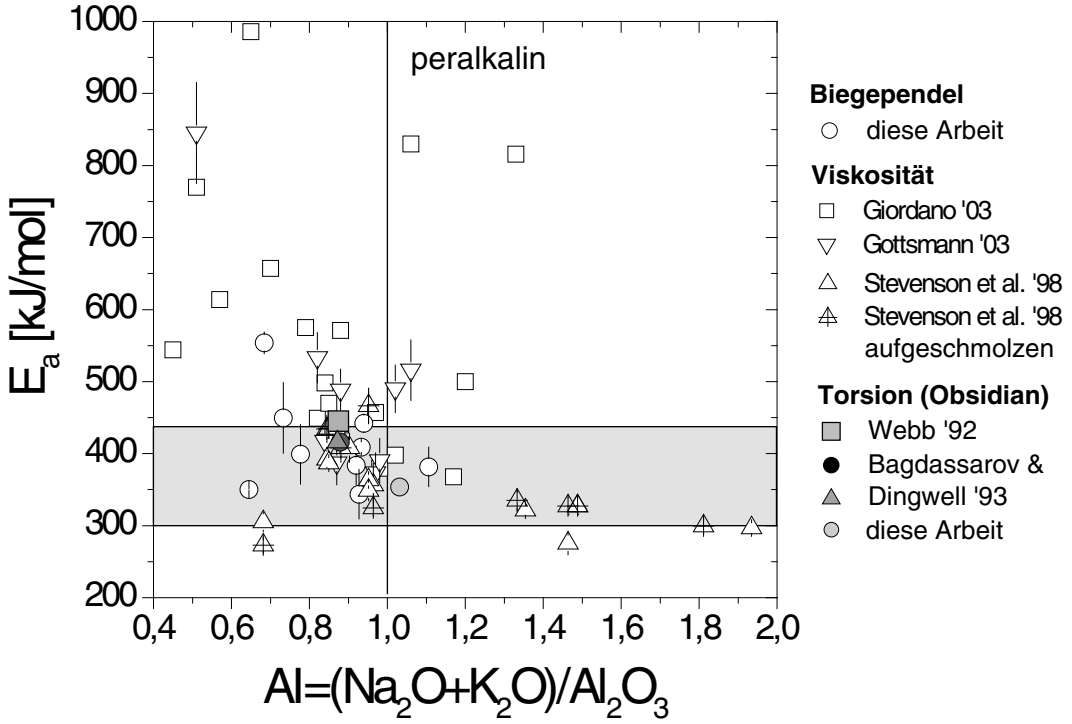


Abbildung 7.23: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a für viskoses Fließen bei T_g vom agpaitic index $AI = (Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ (mol %) für verschiedene natürliche und synthetische silikatische Gläser.

ist ein Indiz für die geringe Halbwertsbreite (vgl. Abschnitt 6.1). Eine weitere Auffälligkeit des DYR-Obsidians ist die geringe (anomale) Zunahme des Speichermodules mit der Temperatur unterhalb T_g (vgl. 7.3). Die Anwesenheit von Blasen und Kristallen verbreitern das Hochtemperaturmaximum und der Einfluss auf die Aktivierungsenergie ist gering (Bagdassarov und Dingwell (1993), Bagdassarov et al. (1994), Müller et al. (2003)), wie sich auch an der LIP-Probe und dem oberflächenkristallisierenden Co-Glas deutlich zeigt. Die Ursache für das anomale Verhalten des DYR-Obsidians ist in der chemischen Zusammensetzung zu suchen.

Der peraluminöse DYR-Obsidian hat den höchsten SiO_2-Gehalt aller Obsidiane $c_{SiO_2} = 78,7 Masse\%$ sowie ein Überschussoxid nahe null $EO = -0,38 mol\%$. Die beobachteten Anomalien deuten auf einen strukturellen Unterschied zu den anderen Proben hin. Ein positiver Wert für $\frac{\partial M'}{\partial T}$ ist für das SiO_2-Glas charakteristisch. Die geringe Halbwertsbreite und eine im Vergleich hohe Aktivierungsenergie ist bei allen synthetischen Gläsern zu beobachten (Abb. 7.22 und 6.14). Um genauere Angaben machen zu können müssen Methoden zur Strukturaufklärung herangezogen werden.

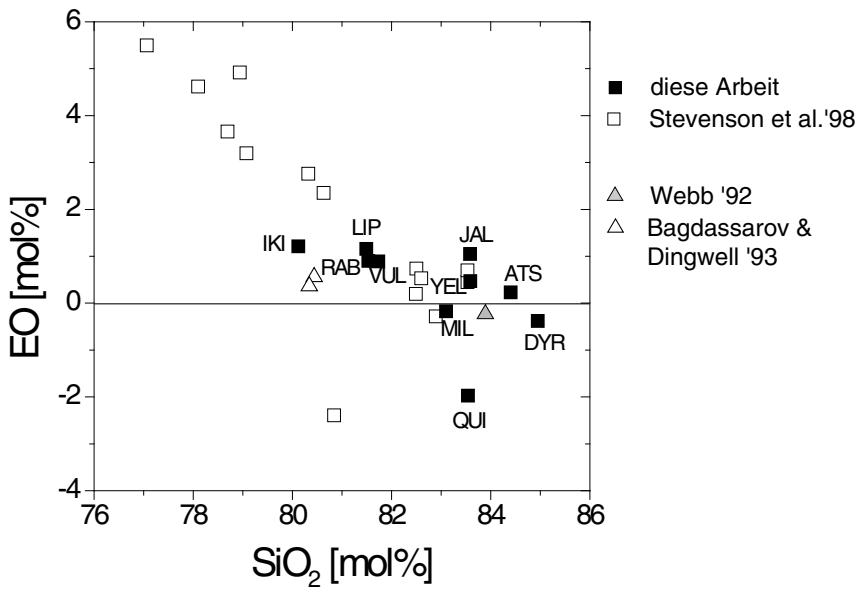


Abbildung 7.24: Darstellung der Proben im Diagramm EO gegen SiO_2.

Die Aktivierungsenergie der Relaxationszeit bzw. Viskosität ist im wesentlichen eine Funktion der chemischen Zusammensetzung und des Wassergehaltes (vgl. 3.5). Es existiert kein Modell, dass beides befriedigend für synthetische und natürliche silikatische Schmelzen berücksichtigt. Das Modell von Priven (2001) stellt den zur Zeit fortschrittlichsten Ansatz dar, in der Verknüpfung zwischen Struktur und Eigenschaften (Volatile werden ausgeklammert). Zur Beschreibung der vulkanischen Gläser ist jedoch das empirische Modell von Hess (1996), das für wasserhaltige leukogranitische Schmelzen entwickelt aber auch für metaluminöse und peraluminöse Obsidiane angewandt wurde, und die entsprechende Weiterentwicklungen von Giordano (2002) sowie das SM-Modell (SMM) von Giordano (2002) für trockene Schmelzen unter praktischen Gesichtspunkten die effektivsten Methoden.

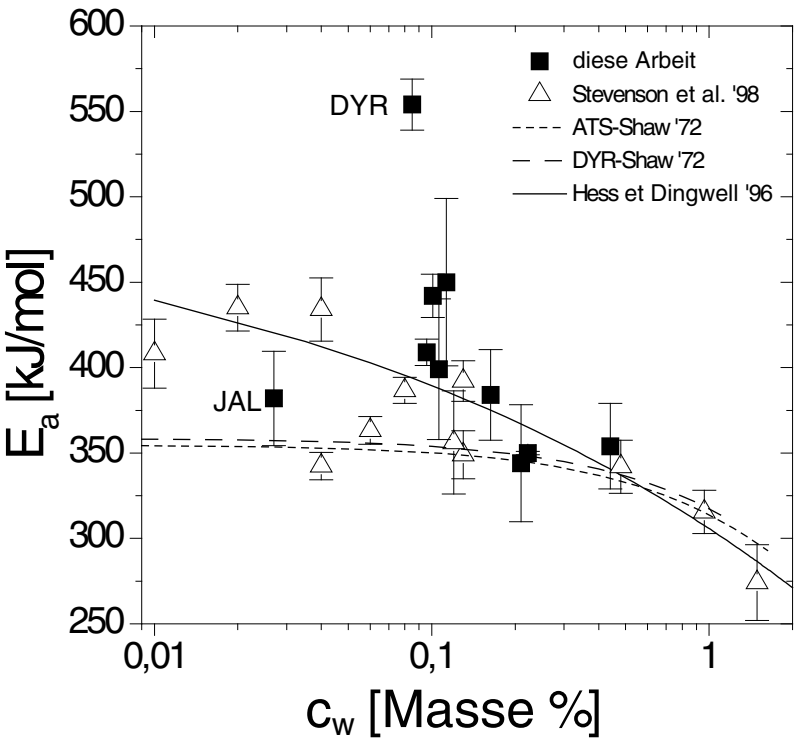


Abbildung 7.25: Aktivierungsenergie E_a für viskoses Fließen bei T_g in Abhängigkeit vom Wassergehalt c_w für die vulkanischen Gläser aus dieser Arbeit und von STEVENSON ET AL. (1998) sowie die nach der Methode von SHAW (1972) für die DYR und die ATS-Probe und nach dem Modell von HESS (1996) mittels der Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei T_g aus $\frac{\partial \log \eta}{\partial (1/T)}|_{T_g}$ berechnete Aktivierungsenergie.

Die direkte Berechnung der Aktivierungsenergie mittels des SMM für die untersuchten Obsidiane führt jedoch auf zu geringe Werte, auch unter Berücksichtigung des Wassergehaltes, was die aufgeschmolzenen praktisch wasserfreien Proben von WEBB (1992) und BAGDASSAROV und DINGWELL (1993) und BAGDASSAROV ET AL. (1994) bestätigen. Da die Aktivierungsenergie im SMM stark temperaturabhängig ist, sind in Abb. 7.26 die Daten für $\frac{\partial \log \eta}{\partial (1/T)}|_{T(\eta=const)}$ und für $\frac{\partial \log \eta}{\partial (1/T)}|_{\eta(T=const)}$ dargestellt. Unter dieser Betrachtungsweise werden die Schwächen im SMM deutlich sichtbar. Die Aktivierungsenergie wird zu hoch eingeschätzt, wobei nun die anomale DYR-Probe im Modell erfasst wird. Der Hauptgrund für die deutliche Abweichung ist die Tatsache, dass bei der Entwicklung des SMM nur ein synthetisches Glas rhyolitischer Zusammensetzung (HPG8) einging. Der Vergleich mit dem Modell von PRIVEN (2001) zeigt die Ähnlichkeit der Methoden. Auch das PM schätzt die Aktivierungsenergie der Obsidiane zu hoch ein. Der Grund der Abweichungen beider Methoden ist die starke Natur der Obsidiane (im Kontext der Nomenklatur des Fragilitätskonzeptes). Obsidian ist praktisch über einen weiten Temperaturbereich arrheniusabhängig. Bei der Modellierung der Viskosität möchte man jedoch einen möglichst breiten Bereich an chemischer Zusammensetzung erfassen, und benutzt somit auch Nicht-Arrheniusgleichungen. Das führt gerade bei starken Gläsern zu deutlichen Anpassungsfehlern (RUSSELL ET AL. (2002)) und damit zu fehlerhaften Modellen.

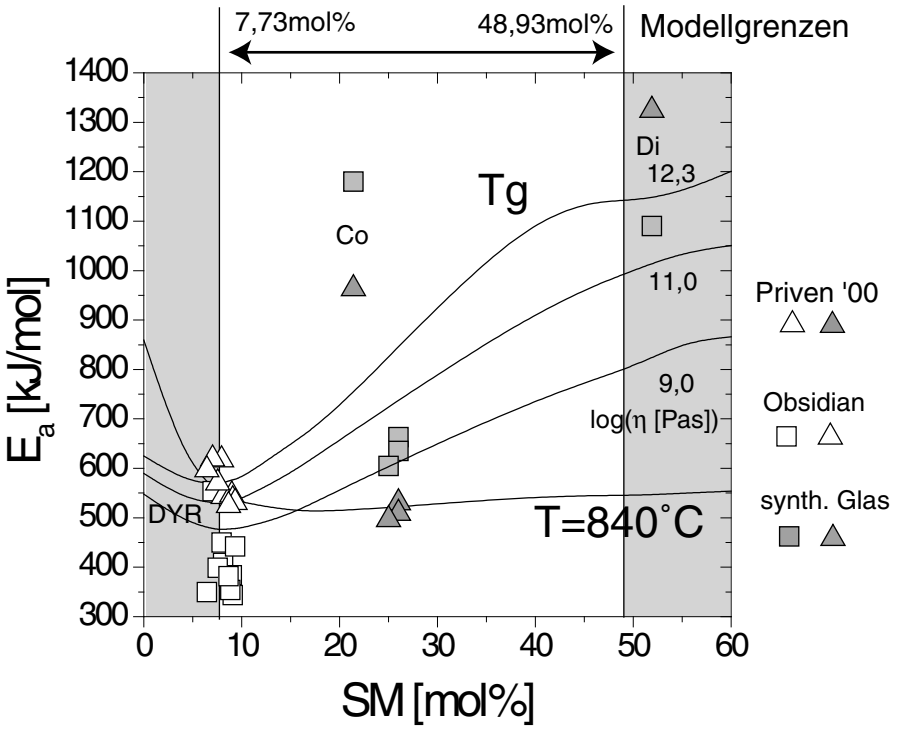


Abbildung 7.26: Aktivierungsenergie E_a des viskosen Fließens berechnet aus dem Model von Giordano (2002) für konstante Viskositäten $\frac{\partial \log \eta}{\partial (1/T)}|_{T(\eta=const)}$ sowie für eine entsprechend konstante Temperatur $\frac{\partial \log \eta}{\partial (1/T)}|_{\eta(T=const)}$ in Abhängigkeit vom SM-Parameter. Zusätzlich eingezeichnet die Aktivierungsenergie bei T_g der Obsidiane und synthetischen Gläser aus der Anpassung des GMM an den komplexen E-Modul $M^\star(T)$ sowie aus der Viskosität berechnet nach der Methode von Priven (2001) und anschließender Parametrisierung mittels der VFT-Gleichung, wobei die Aktivierungsenergie bezogen ist auf die Glasübergangstemperatur T_g.

Abb. 7.27 zeigt die Variationsbreite der Verteilung von Relaxationszeiten anhand des β_{FD}-Parameters und der Aktivierungsenergie E_a im mechanischen Glasübergangsbereich für verschiedene strukturell unterschiedliche silikatische Gläser. Der Mittelwert aller Gläser ist $\overline{\beta}_\alpha = 0,52$. Abweichungen können für zwei vulkanische Gläser sowie die HPG8-Gläser aus der Arbeit von Bagdassarov et al. (1993) beobachtet werden. Bei DYR und RAB handelt es sich um Obsidiane, die schon in Abschnitt 6.1 aufgefallen sind. Durch die Ausbildung der Schulter im Verlauf des Hochtemperaturprozesses der RAB-Probe wird bei der Berechnung des Spektrums ein β'-Prozess angenommen, der sehr stark ausgebildet ist. Somit steigt automatisch der Verteilungsparameter an (vgl. Anhang Abb. 10.2). In diesem Zusammenhang ist aber auch der Vergleich mit dem α_Q^s Wert aufschlussreich.

Unter der Voraussetzung, das die Verteilung der Relaxationszeiten für silikatische Gläser relativ konstant ist und in einem „universellen“ rheologischen Konzept beschrieben werden kann (vgl. Abb. 7.29), sollte es möglich sein, das Auftreten und die Breite des mechanischen Glasübergangs vorherzusagen.

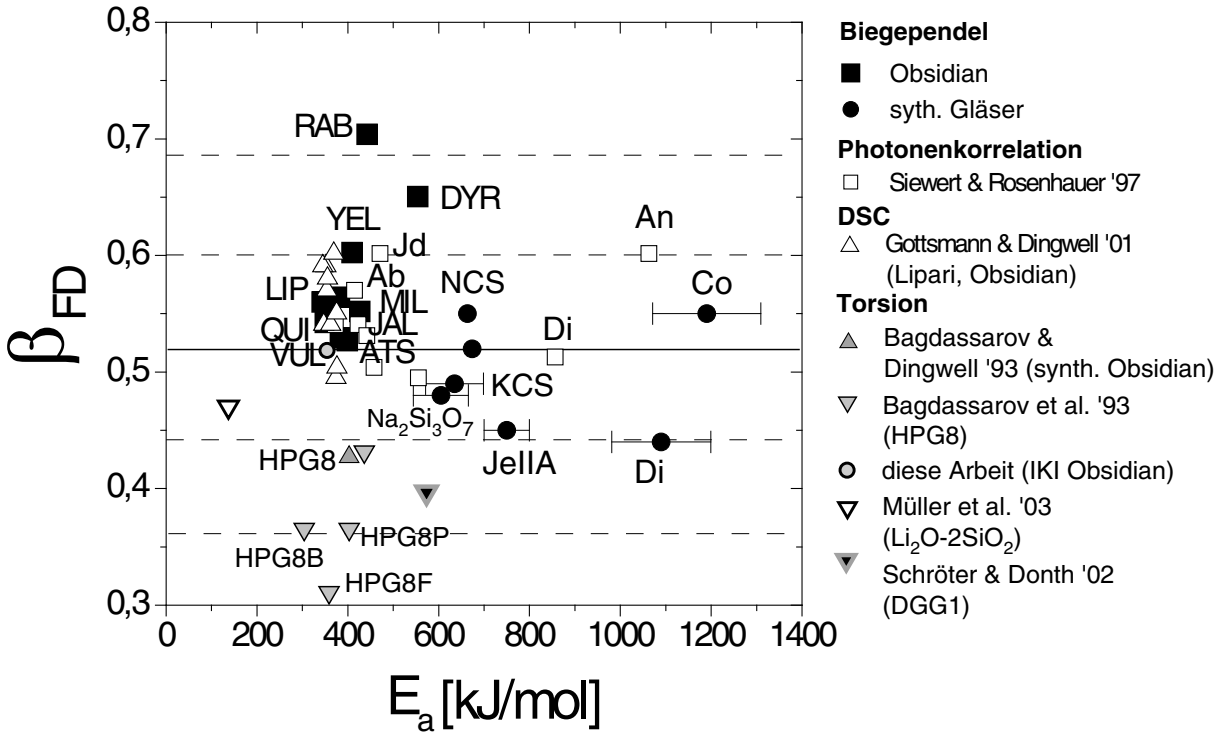


Abbildung 7.27: Verteilungsparameter des α-Prozesses β_{FD} aufgetragen gegen die Aktivierungsenergie für viskoses Fließen E_a bei T_g der synthetischen und vulkanischen Gläser aus dieser Arbeit, eines synthetischen Obsidianes aus GOTTSMANN und DINGWELL (2001a), BAGDASSAROV und DINGWELL (1993), synthetischer haplogranitischer Gläser (HPG8,HPG8+B_2O_3, HPG8+P_2O5, HPG8+F^-) aus BAGDASSAROV ET AL. (1993) und synthetischer silikatischer Gläser breiter chemischer Zusammensetzung. Der β_{FD}-Parameter wurde aus der Anpassung in Abschnitt 3.3 mittels des β_{KWW}-Parameters bestimmt. Die Daten für β_{KWW} aus den Arbeiten von BAGDASSAROV und DINGWELL (1993) und BAGDASSAROV ET AL. (1993) sind aus den Abbildungen in den Publikationen abgeschätzt, da keine Ergebnisse aus Anpassungen vorlagen.

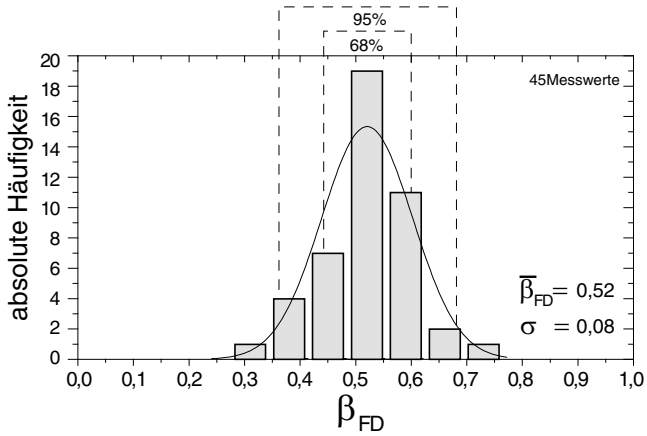


Abbildung 7.28: Histogramm des β_{FD}-Parameters für synthetische und natürliche silikatische Gläser mit angepasster Normalverteilung und Wahrscheinlichkeiten des Intervalles $\overline{\beta}_{FD} \pm \sigma$ und $\overline{\beta}_{FD} \pm 2\sigma$.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Punkte:

- Die mechanische α-Relaxation (mechanischer oder viskoelastischer Glasübergang) überlagert einen sekundären β-Relaxationsprozess (Abb. 7.29).
- Die Lage T_m wird durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmt.
- Die Breite δ des Übergangs hängt von der Fragilität und der Verteilung von Relaxationszeiten ab.
- Die Verteilung von Relaxationszeiten ist im Vergleich zur Fragilität für anorganische Gläser nahezu konstant (Abb. 7.27-7.29).
- Die Anwesenheit von Kristallen (insbesondere Oberflächenkristallisation) und Blasen $>$ 1-2$Vol.\%$ verändern die Dynamik des Übergangs.
- Die chemische Zusammensetzung und die Anwesenheit von Volatilen bestimmen die Fragilität.
- Phasentrennungs- und Entgasungsvorgänge verändern die Dynamik und Thermik[5] des Übergangs und führen auf thermorheologisch komplexes Verhalten.

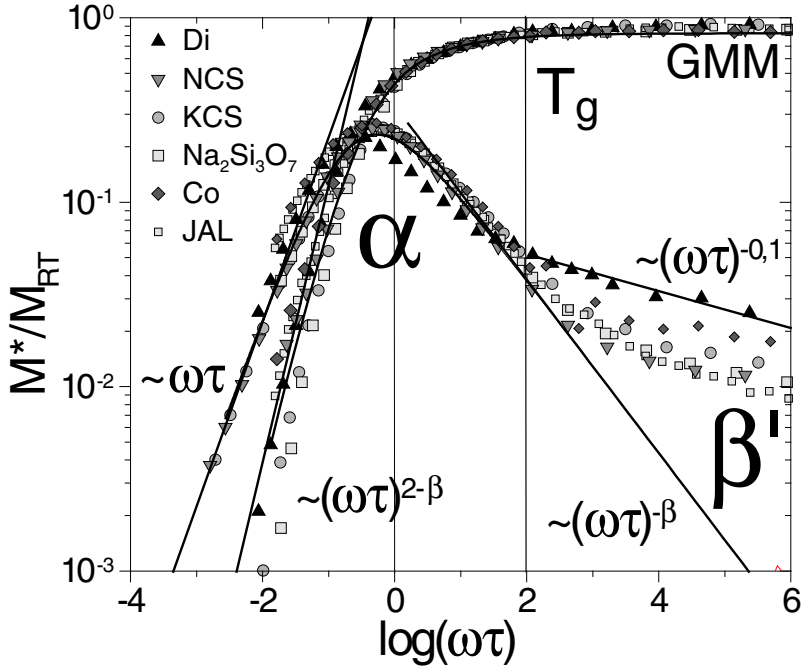


Abbildung 7.29: Masterkurve der synthetischen Gläser und des JAL-Obsidians mit GMM-Anpassung ($\beta = 0,5$) sowie den entsprechenden Asymptoten (Wagner und Heide (2003)).

[5]Nach der Nomenklatur von Donth (1981) und Donth (1992).

Kapitel 8

Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

Obsidian lässt sich als ein thermorheologisch einfaches Glas mit geringer Fragilität $m \approx 18$ charakterisieren. Variationen im Verhältnis NBO/T bestimmen den Polymerisationsgrad der Schmelzen und damit die rheologischen Eigenschaften. Ein entscheidender Faktor, der das mechanische Relaxationsverhalten im thermischen und dynamischen Glasübergangsbereich oberhalb T_g bestimmt, ist der relativ hohe Wassergehalt. Im Glaszustand spielt der Einfluss von Wasser auf die auftretenden dynamischen Prozesse jedoch eine untergeordnete Rolle, da die vulkanischen Gläser nahezu vollständig polymerisiert sind ($NBO/T \leq 0.4$). Hier bedarf es genauerer Messmethoden. Der Einfluss weiterer Volatile (CO_2, SO_2, F^-) kann ebenfalls vernachlässigt werden.

Drei Bereiche werden im mechanischen Spektrum unterschieden (a) $T < T_g$, (b) $T \approx T_g$ und (c) $T > T_g$, die folgende Merkmale aufweisen:

(**i**) Der E-Modul $M_{RT} = (70 \pm 10)$GPa ist relativ konstant. Es zeigt sich eine positive Korrelationen mit dem Wassergehalt und schwache negative Korrelation mit der Kühlrate.

(**ii**) Unterhalb T_g wird das mechanische Relaxationsverhalten durch die Anwesenheit von einwertigen Kationen (Alkali-Maximum γ_{R^+},Mischalkali-Maximum β_{mix}) und dem Polymerisationsgrad der Gläser bestimmt. Wasser spielt eine untergeordnete Rolle. Durch die Verunreinigungen (Blasen, Kristalle, Risse, Spurenelemente) der natürlichen Gläser ist das Signal/Rausch-Verhältnis schlecht. Alle Gläser weisen einen sehr geringen und in einem Fall negativen Abfall des Speichermodules mit der Temperatur auf und liegen damit nahe am SiO_2-Glas. Im Verlauf des Speichermodules können vereinzelt Stufen ($\Delta M' < 5$GPa) beobachtet werden, die mit dem γ_{R^+} bzw. β_{mix} Maximum im Verlustmodul korrespondieren.

(**iii**) Im Bereich des Übergangs vom Glas zum „glasartigen“ Festkörper überlagern sich β'-Relaxationsprozesse, die in Verbindung mit der Bewegung zweiwertiger Kationen stehen, mit dem thermischen Glasübergang durch die experimentell vorgegebene Messzeit. Der thermische Glasübergang zeigt sich deutlich im Verlustmodul und macht im Speichermodul $< 1\%$ aus.

(**iv**) Der mechanische oder dynamische Glasübergang bei konstanter Messfrequenz als Funktion der Temperatur wird durch die Temperaturabhängigkeit der strukturellen α-Relaxationszeit festgelegt.

(**v**) Die Temperaturabhängigkeit der α-Relaxationszeit wird durch den Polymerisationsgrad mit Wasser als quasi kontrollierendem Element bestimmt und kann mittels einer empirischen Gleichung nach HESS (1996) bzw. HESS und DINGWELL (1996) für die per- und metaluminischen rhyolitischen Gläsern berechnet werden.

(**vi**) Das Modell von PRIVEN (1998) sowie GIORDANO (2002) für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität multikomponenter Schmelzen kann nicht zur Berechnung der α-Relaxationszeit benutzt werden. Bei Gläsern mit geringer Fragilität und nicht zu vernachlässigendem Wassergehalt werden die Glastransformationstemperatur und die Aktivierungsenergie überschätzt.

(**vii**) Entgasungsprozesse in Verbindung mit Blasenbildung und andere Verunreinigungen führen zu makroskopischen (Risse) und strukturellen (Polymerisationsgrad) Veränderungen, die zu Instabilitäten der Proben führen und quantitativ nicht beschrieben werden können.

(**viii**) Die Dynamik des mechanischen Glasübergangs ist ein universeller Prozess mit praktisch konstanter Relaxationszeitverteilung nahezu unabhängig von der chemischen Zusammensetzung und dem Wassergehalt (0.027...0.44)Masse% der untersuchten natürlichen Gläser (Abb. 8.1).

Die Obsidiane stellen eine interessante Stoffklasse dar, die viele nützliche Eigenschaften (bzgl. der Methoden der mechanischen Spektroskopie) verknüpft[1], wie thermorheologisch einfaches Verhalten, geringe Fragilität und damit verknüpft eine hohe Glasbildungstendenz, geringer Abfall des E-Modules in einem weiten Temperaturbereich, hoher Polymerisationsgrad, Langzeitbeständigkeit.

Die untersuchten **synthetischen Gläser** sind im Vergleich zu den Obsidianen fragil ($Di > Co > CCS > KCS > NCS > Na_2Si_3O_7 > JeIIA$). Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung ($NBO/T = 0.02...2.1$) sind die Gläser strukturell unterschiedlich, wodurch die rheologischen Eigenschaften bestimmt sind. Ein anomales Glas stellt Co bezüglich der Fragilität $m = 52$ ($SiO_2 \approx 20$, $Ab \approx 27$) eines nahezu vollständig polymerisierten Glases mit $NBO/T = 0.02$ dar. Hierbei zeigt sich der Unterschied zwischen binären, ternären und multikomponenten Schmelzen darin, dass die einfachen Systeme häufig anomales Verhalten (unabhängig vom Polymerisationsgrad) aufgrund der Dominanz bestimmter struktureller Gruppen aufweisen, wohingegen die komplexen Systeme durch den Polymerisationsgrad also NBO/T charakterisiert werden können. In diesem Punkt unterscheiden sich die beiden Modelle von GIORDANO (2002), dass die natürlichen Schmelzen besser erfasst und das Modell von PRIVEN (1998), welches die ternären Systeme besser beschreibt.

[1] „Verunreinigungen“ müssen hierbei immer im Auge behalten werden und können die eigentlichen Glaseigenschaften deutlich verzerren, wie es am Beispiel der LIP-Probe beobachtet werden konnte.

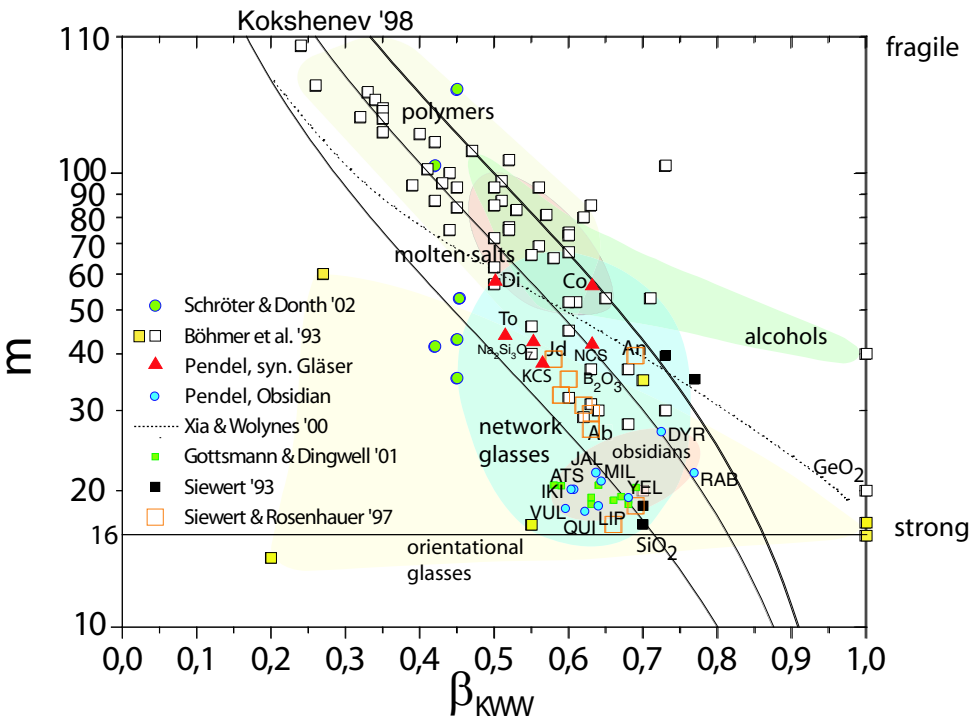


Abbildung 8.1: Verteilungsparameter des α-Prozesses β_{KWW} (aus verschiedenen Messmethoden) aufgetragen gegen die Fragilität $m = \frac{\partial \log \tau}{\partial T}\Big|_{T_g}$ der synthetischen und vulkanischen Gläser aus dieser Arbeit und verschiedener Materialien (Gläser bzw. Schmelzen, sowie Modellvorstellungen von KOKSHENEV (1998) und XIA und WOLYNES (2000)).

Merkmale der mechanischen Spektren:

(**i**) Der Abfall des E-Modules mit der Temperatur nimmt mit steigendem E-Modul bei RT in der Reihenfolge $CCS > KCS > Na_2Si_3O_7 > NCS > Di > JeIIA > Co$ ab. KCS und CCS liegen im Bereich der Obsidiane. Der E-Modul bei T_g lässt sich mit dem Modell von PRIVEN (2001) aus der chemischen Zusammensetzung berechnen.

(**ii**) Im Bereich $T < T_g$ weisen die untersuchten Gläser ein komplexes Relaxationsverhalten aufgrund der Überlagerung verschiedener Effekte auf, die im allgemeinen nur durch geeignete temperatur- und frequenzabhängige Messungen mit mikroskopischen Platzwechselprozessen in Verbindung gebracht werden können.

(**iii**) Im $Na_2Si_3O_7$-Glas kann der γ_{Na^+}-Prozess (Mobilität von Na^+-Ionen, $E_a \approx 65kJ/mol$) angedeutet beobachtet werden sowie ein deutliches β_{Wasser}-Maximum mit $E_a \approx 120kJ/mol$. Im mechanischen Spektrum des NCS-Glases kann ebenfalls der γ_{Na^+}-Prozess $E_a \approx 100kJ/mol$ beobachtet werden sowie das zusätzliche Auftreten eines zweiten Maximums, welches entweder dem β_{Wasser}-Prozess oder der Mobilität des Ca^{2+}-Ions ($E_a \approx 225kJ/mol$) zugeordnet werden kann.

(**iv**) Di ist ein Misch-Erdalkaliglas (CaO-MgO-SiO_2). In diesem System existieren praktisch keine Untersuchungen zur inneren Reibung. Die beobachteten Effekte im Temperaturbereich 100< T <300 mit $E_a \approx 100kJ/mol$ weisen auf einen β_{Wasser}-Prozess

hin. Weiterhin können die entsprechenden $\beta_{R^{2+}}$-Prozesse mit $E_a \approx 250kJ/mol$ und ein β_{mix} mit $E_a > E_{a,R^{2+}}$ erwartet werden.

(**v**) Wenn man davon ausgeht, dass Co-Glas ähnlich dem korrespondierenden Kristall strukturelle Einheiten enthält, die sechser-Ringe aus $[SiO_4]$-bzw. $[AlO_4]$-Tetraedern bilden und damit kanalartige Bereiche existieren (HEIDE ET AL. (1992)), sollten hier bevorzugt Relaxationsprozesse von Verunreinigungen durch Alkali-Ionen oder Gasmoleküle (H_2O, CO_2, Edelgase) beobachtet werden können. Im mechanischen Spektrum konnten keine Maxima eindeutig isoliert werden, was auf eine Überlagerung mehrerer Prozesse hindeutet. Die nach der Temperaturbehandlung auftretende Oberflächenkristallisation dominiert das Relaxationsverhalten.

(**vi**) Anomal hoch ist der mechanische Verlust im Ausgangsglas für Glaskeramik $JeIIA$. Hierbei kommt es neben der gekoppelten Bewegung von Na^+, K^+ und Mg^{2+} durch den hohen F^--Gehalt zur Bildung von mikroinhomogenen Bereichen, die zum mechanischen Relaxationsverhalten beitragen.

(**vii**) Im Bereich oberhalb T_g kann die Dynamik des mechanischen Glasüberganges mit einer praktisch konstanten Verteilung von Relaxationszeiten nahezu unabhängig von der Fragilität beobachtet werden (vgl. Abb 8.1). Es kann in thermorheologisch einfache und komplexe Gläser unterschieden werden, wobei letztere Gruppe die breitere Relaxationszeitverteilung aufweist. Hierbei ist $JeIIA$ ebenfalls anomal durch das Auftreten viskoelastischer Phasentrennung (vgl. ZHANG ET AL. (2001)).

Vulkanische und Magmatische Prozesse

Unter den experimentellen Voraussetzung der mechanischen Spektroskopie (kleine Deformationen) können folgende Aussagen getroffen werden:

(**i**) Die rheologischen Eigenschaften natürlicher Schmelzen werden nicht durch einfache binäre oder ternäre Zusammensetzungen repräsentiert.

(**ii**) Die Temperaturabhängigkeit der α-Relaxationszeit trockener natürlicher Schmelzen kann mit dem empirischen Modell von GIORDANO und DINGWELL (2003) berechnet werden.

(**iii**) Die Dynamik der Schmelzen sowie partieller Schmelzen kann mit einfachen phänomenologischen fraktionalen Materialgleichungen unabhängig von der chemischen Zusammensetzung beschrieben werden, wobei die Temperaturabhängigkeit der α-Relaxationszeit (Thermik) durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze bestimmt wird.

(**iv**) Entgasungsvorgänge verändern die Temperaturabhängigkeit der α-Relaxationszeit und verschieben den Glasübergang der Schmelzen zu höheren Temperaturen. Die Konsequenz hieraus ist, dass sich die Schmelze bei konstanter Temperatur vom flüssigkeitsähnlichen zum festkörperähnlichen Verhalten entwickeln kann. Eine Änderung des Schermodules von $0,1$GPa auf 30GPa erstreckt sich hierbei über ca. sechs Größenordnungen bzgl. der Relaxationszeit im Gegensatz zum Maxwell-Modell das zwei Größenordnungen vorhersagt, was sich drastisch bei der Modellierung magmatischer und vulkanischer Prozesse auswirkt.

Ausblick

Die **mechanische Spektroskopie** ist ein Werkzeug zur Charakterisierung von Relaxationsprozessen an glasigen und partiell kristallinen Festkörpern in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich. Es können die mechanischen Eigenschaften vom „rein“ elastischen Festkörper bei geringen Temperaturen und hohen Frequenzen bis zur „reinen“ viskosen Flüssigkeit $\log(\eta[Pas]) \approx 1$ bei hohen Temperaturen und langen Beobachtungszeiten untersucht werden. Das Potential der **B**reitbandigen **M**echanischen **S**pektroskopie (**BMS**) in Kombination mit phänomenologischen fraktionalen Modellen wird erstaunlicherweise in Ergänzung zu (statischen bzw. dynamischen) Strukturuntersuchungen, Computer-Simulationen, Breitbandiger Dielektrischer Spektroskopie, Temperaturmodulierter DSC, Viskositätsmessungen und Diffusionsmessungen an silikatischen Gläsern und Schmelzen weder in den Geowissenschaften noch in der Materialwissenschaft bis auf wenige Untersuchungen von Bartenev (1983), Bartenev und Lomovskoi (1996) sowie Lomovskoi (1997) genutzt.

Aus geo- und materialwissenschaftlicher Sichtweise bietet die **BMS** einen Einblick in die Verknüpfung zwischen Mikrostruktur und makroskopischer mechanischer Eigenschaften silikatischer Festkörper (Einkristalle, Minerale, Gesteine, partielle Gesteine/Schmelzen, unterkühlte Schmelzen, natürliche/synthetische Gläser). In der vorliegenden Untersuchung hat sich gezeigt, dass das mechanische Relaxationsverhalten silikatischer Gläser und Schmelzen einerseits sehr komplex und für „jedes“ Glas spezifisch ist, aber andererseits auch „universelle“ Phänomene aufweist, die praktisch bei allen glasbildenden Systemen beobachtet werden können, wie die nichtexponentielle Impulsresponse der α-Relaxation (Ngai (2000)). Im Hinblick auf die vorliegende Untersuchung an natürlichen und ausgewählten synthetischen silikatischen Gläsern werden folgende systematische Untersuchungen unter expliziter Einbeziehung der mechanischen Spektroskopie vorgeschlagen:

(**1**) an wenigen ausgewählten natürlichen Gläsern

- mit dem Ziel der Charakterisierung des Materials und dem Versuch einer vollständigen Beschreibung von Relaxations- und Transportphänomenen sowie der Anwendung auf petrologische Prozesse zum Alterationsverhalten, zur Klassifizierung verschiedener Vorkommen, zur Entwicklung einfacher rheologischer Modelle als Werkzeug der Vorhersage magmatischer und vulkanischer Prozesse, zum Verständnis und zur Entwicklung von Konzepten zur theoretischen Beschreibung des Glasübergangs in natürlichen (starken) Schmelzen speziell an Obsidian (natürlich und aufgeschmolzen) im gesamten zugänglichen Temperatur- und Frequenzbereich mittels einer Kombination aus DMTA, Ultraschall-, Brillouin-, NMR-, Raman-Spektroskopie, TMDSC, Viskositätsmessungen im Vergleich zu elektrischen Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen.
- da sich bei den vorliegenden Untersuchungen Relaxationseffekte (γ_{R^+}, β_{mix}, β') im Bereich $T < T_g$ (kooperative Bewegung von Alkali- und Erdalkalikationen - in Verbindung mit Volatilen unter Anwesenheit von Blasen und Kristallen) angedeutet haben, jedoch aufgrund der Messbedingungen nicht ausreichend

beschrieben werden konnten, sind DMTA-Messungen an verschiedenen Obsidianen (natürlich und aufgeschmolzen) erforderlich.

(**2**) Zur Klärung des Potentials der mechanischen Spektroskopie als Geotachometer im Vergleich zu anderen Methoden (bspw. Dichtemessungen-KLOESS (2000), DSC-GOTTSMANN und DINGWELL (2001b), TMDSC) im Hinblick auf die Anwendung der Charakterisierung der Temperaturvorgeschichte natürlicher Gläser ist die hochauflösenden DMTA an einfachen binären Gläsern mit definierten Relaxationsprozessen und definierter Temperaturvorgeschichte zu prüfen.

(**3**) um das Zusammenspiel zwischen Glasstruktur sowie dem Einbau und Transport von Wasser (Volatilen) in Silikatgläsern besser zu verstehen, bieten sich DMTA-Experimente in Kombination mit Torsionspendel und Ultraschallmessungen an volatilhaltigen (C-H-O-S-F) sowohl natürlichen als auch definierten synthetischen Gläsern, im speziellen an wasserhaltigen Gläsern und Schmelzen, in Kombination mit Diffusion-, Entgasungsuntersuchungen und IR-Spektroskopie an.

(**4**) zur Klassifikation der Gläser und zur Spezifizierung des Potentials der mechanischen Spektroskopie in den verschiedenen Temperatur- und Frequenzbereichen werden an Gläsern sowie Schmelzen und den korrespondierenden Kristallen in Kombination mit Strukturuntersuchungen und Computersimulation systematische Untersuchungen in den folgenden Systemen vorgeschalgen:

- im vollständig polymerisierten System SiO_2-*Ab*-*Jd*-*Ne*-*An*-*Co*,
- an Misch-Erdalkaligläsern/Schmelzen im Pyroxen-System $CaMg[Si_2O_6]$-$CaFe[Si_2O_6]$,
- in diesem Zusammenhang bieten sich ebenfalls hochauflösende DMTA-Untersuchungen an Zeolithen an,

(**5**) an partiell kristallinen einfachen Systemen (z.B. $Li_2Si_2O_5$, *Di*, *Co*, Glaskeramiken) und Gesteinen mit unterschiedlichen Kristallgehalten zur Untersuchung des Einflusses von Kristallen auf die mechanischen Relaxationsprozesse oberhalb und unterhalb T_g in Ergänzung zu Viskositätsmessungen.

(**6**) zur Materialcharakterisierung aber auch zum besseren Verständnis der Kinetik der Phasentrennung, Keimbildung und Kristallisation und der Unterscheidung von viskoelastischen-thermischen Erscheinungen bieten sich ebenfalls Torsionspendelmessungen an Gläsern die Phasentrennungs- und Kristallisationserscheinungen aufweisen speziell im Bereich des thermischen Glasübergangs bei konstanter Temperatur bzw. definierter Temperaturvorgeschichte an.

Die Möglichkeiten und Grenzen der Beschreibung der mechanischen Spektren mit fraktionalen Modellanaloga in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich sowie der physikalische Inhalt der freien Parameter muss an den verschiedenen glasigen und partiell kristallinen Festkörpern systematisch geprüft werden.

Literaturverzeichnis

Adam G. und Gibbs J.H., 1965. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *Journal of Chemical Physics*, 43:139–146.

Alvarez F./ Alegria A./ und Colmenero J., 1991. Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and the frequency-domain Havriliak-Negami relaxation function. *Physical Review B*, 44(14):7306–7312.

Alvarez F. und Colmenero J., 1993. Interconnection between frequency-domain Havriliak-Negami and time-domain Kohlrausch-Williams-Watts relaxation function. *Physical Review B*, 47(1):125–130.

Anderson O.L. und Stuart D.A., 1954. Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods. *Journal of the American Ceramic Society*, 37:573 – 580.

Angell C.A., 1988. Structural instability and relaxation in glassy phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102:205.

Angell C.A., 1990. Dynamic processes in ionic glasses. *Chemical Reviews*, 90:523–542.

Angell C.A., 1991. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystalsstrong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133:13–31.

Angell C.A., 1997. Entropy and Fragility in Supercooling Liquids. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 102(2):171–185.

Angell C.A./ Ngai K.L./ McKenna G.B./ McMillan P.F./ und Martin S.W., 2000. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 88(6):3113–3157.

Angell C.A./ Yue Y./ Wang L.M./ Copley J.R.D./ Borick S./ und Mossa S., 2003. Potential energy, relaxation, vibrational dynamics and the boson peak, of hyperquenched glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:S1051 – S1068.

Aoki H./ Syono Y./ und Hemley R.J., 2000. *Physics Meets Mineralogy : Condensed Matter Physics in the Geosciences*. Cambridge University Press.

Araki T. und Tanaka H., 2001. Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic phase separation: Morphological characteristics. *Macromolecules*, 34:1953–1960.

Ashcroft N.W. und Mermin N.D., 2001. *Festkörperphysik*. Oldenbourg.

Askarpour V./ Manghnani M./ und Richet P., 1993. Elastic properties of diopside, anorthite, and grossular glasses and liquids: a brillouin scattering study up to 1400 K. *Journal of Geophysical Research*, 98(B10):17683–17689.

Atkins P.W., 1999. *Physikalische Chemie*. VHC.

Avramov I., 1998. Viscosity of glassforming melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238:6–10.

Avramov I., 2000. Pressure dependence of viscosity of glassforming melts. *J. Non-Crystalline Solids*, 262:258–263.

Avramov I./ Guinev G./ und Rodrigues A.C.M., 2000. Thermal analysis of Li_2O TeO_2 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271:12–17.

Avramov I. und Milchev A., 1988. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104:253–260.

Bach H. und Krause D., 1999. *Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics*. Schott series on glass and glass ceramics. Springer.

Bagdassarov N. und Dorfman A., 1998. Viscoelastic behavior of partially molten granites. *Tectonophysics*, 290:27–45.

Bagdassarov N.S., 1999. Viscoelastic behaviour of mica-based glass-ceramic aggregate. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26:513–520.

Bagdassarov N.S. und Dingwell D.B., 1993. Frequency dependent rheology of vesicular rhyolite. *Journal of Geophysical Research*, 98(B4):6477–6487.

Bagdassarov N.S./ Dingwell D.B./ und Webb S.L., 1993. Effect of boron, phosphorus and fluorine on shear stress relaxation in haplogranite melts. *European Journal of Mineralogy*, 5:409–425.

Bagdassarov N.S./ Dingwell D.B./ und Webb S.L., 1994. Viscoelasticity of crystal- and bubble-bearing rhyolite melts. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 83:83–99.

Bagdassarov N.S./ Laporte D./ und Thomson A.B., 2000. *Physics and Chemistry of Partially Molten Rocks*, Band 11 von *Petrology and Structural Geology*, Kapitel Anelastic and viscoelastic behaviour of partially molten rocks and lavas, Seiten 29–65. Kluwer.

Bagdassarov N.S./ Maumus J./ Poe B./ Slutskiy A.B./ und Bulatov V.K., 2001. Pressure dependence of T_g in Silicate Glasses from Electrical Impedance Measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, submitted.

Baker D.R., 1996. Granitic melt viscosity: Empirical and configurational entropy models for their calculation. *American Minaralogist*, 81:126–134.

Bark-Zollmann S., 1994. Theoretische und experimentelle Untersuchungen von Relaxationserscheinungen in Gläsern. Friedrich-Schiller-Universität Jena. Dissertation.

Bark-Zollmann S., 2002. Persönliche Mitteilungen.

Bark-Zollmann S./ Heide K./ und Kluge G., 1997a. Biegependelmessplatz zur Untersuchung der inneren Reibung von Gläsern und glasartigen Festkörpern. *Tagungsband 71. Glastechnische Tagung in Bayreuth.*

Bark-Zollmann S./ Heide K./ und Kluge G., 1998a. Mechanisches Relaxationsverhalten von Gläsern, Untersuchungen mit der Biegependelmethode. *Tagungsband 72. Glastechnische Tagung in Münster*, Seiten 134–137.

Bark-Zollmann S./ Kluge G./ und Heide K., 1997b. Untersuchung der inneren Reibung von Obsidianen und Glaskeramiken. *Beihefte European Journal of Mineralogy*, 9(1):39.

Bark-Zollmann S./ Kluge G./ und Heide K., 1998b. Experimental investigations of the internal friction of optical and technical glasses with a flexure pendulum equipment. *Glass Science and Technology*, 71(3):57–66.

Bark-Zollmann S./ Kluge G./ und Heide K., 1998c. Mechanical relaxation behaviour of glasses, glass-ceramics and obsidians. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology (Proc. Vlth Inter. Otto-Schott-Kolloquium)*, 71C(268-271).

Bartenev G.M., 1983. Relaxationserscheinungen in anorganischen Gläsern. *Wissenschftliche Zeitschrift der Friedrich Schiller Universität Jena, Math. Nat. Reihe*, 32:385–405. Übersetzung aus dem Russischen.

Bartenev G.M. und Lomovskoi V.A., 1996. Relaxation properties of alkali silicate glasses from mechnical measurements. *Inorg. Mater.- Engl. Tr.*, 32:541–551.

Behrens H., 2001. Solubilty and diffusivity of volatiles in silicic melts. Universität Hannover. Habilitation.

Behrens H. und Nowak M., 1997. The mechanisms of water diffusion in polymerized silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126:377–385.

Bell J.F., 1984. *The experimental foundations of solid mechanics*. Springer.

Bello A./ Laredo E./ Grimau M./ Nogales A./ und Ezquerra T.A., 2000. Relaxation time distribution from time and frequency domain dielectric spectroscopy in poly(aryl ether ether ketone). *Journal of Chemical Physics*, 113(2):863–868.

Berckhemer H./ Kapfmann W./ und Aulbach, 1982a. Anelasticity and elasticity of mantle rocks near partial melting. In W. Schreyer, Herausgeber, *High pressure researches in geoscience*, Seiten 113–132. Schweizerbart.

Berckhemer H./ Kapfmann W./ Aulbach E./ und Schmeling H., 1982b. Shear modulus and Q of forsterite and dunite near partial melting from forced oscillation experiments. *Physics of Earth Planetary Interiors*, 29:30–41.

Bershtein V.A./ Gorbachev V.V./ und Egorov V., 1980. Structure peculiarities of mixed alkali silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38-39(1):141–146.

Böhm I., 1999. Relaxationsverhalten von polymeren Gläsern nach Gassorption. Georg-August-Universitaet Goettingen. Dissertation.

Böhmer R. und Angell C.A., 1992. Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in ge-as-se supercooled liquids. *Phys. Rev. B*, 45:10091–10094.

Böhmer R./ Ngai K.L./ Angell C.A./ und Plazek D.J., 1993. Nonexponantiel relaxations in strong and fragile glass formers. *Journal of Chemical Physics*, 99(5):4201–4209.

Bonart R., 1995. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Kapitel Mechanische Festkörperspektroskopie, Seiten 391–434. Steinkopff.

Bornhoeft H., 1995. Mechanische Eigenschaften und Relaxation von Glaesern und Glasschmelzen mittels Ultraschallmessungen. Teschnische Universität Berlin. Dissertation.

Bornhoeft H. und Brückner R., 1999. Elastic and inelastic properties of soda lime silicate glass melts. *Glass Science and Technology*, 72(10):315–328.

Bottinga Y. und Richet P., 1996. Silicate melt structural trelaxation: rheology, kinetics and Adam-Gibbs theory. *Chemical Geology*, 128:129–141.

Bottinga Y./ Richet P./ und Sipp A., 1995. Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *American Mineralogist*, 80:305–318.

Bottinga Y./ Sipp A./ und Richet P., 2001. Time-dependent isothermal variations of silicate melt viscosity after sudden temperature or stress changes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 290:129–144.

Bottinga Y. und Weill D.F., 1972. The viscosities of magmatic silicate liquids: a model for calculation. *Journal of Science*, 272:438–475.

Boulos E.N./ Lesikar A.V./ und Moynihan C.T., 1981. Electrical relaxation from hydrated surface-layers in alkali silicate-glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 45(3):419–435.

Brady J.B., 1995. Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids. In T.J. Ahrens, Herausgeber, *Mineral physics and crystallography : a handbook of physical constants*, Band 2 von *AGU reference shelf*, Seiten 411–497. Mineralogical Society of America.

Brown G.E./ Farges J.F./ und Calas G., 1995. X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. In J.F. Stebbins/ P. McMillan/ und D. Dingwell, Herausgeber, *Structure, Dynamics and Properties Of Silicate Melts*, Band 32 von *Reviews in Mineralogy*, Seiten 411–497. Mineralogical Society of America.

Buchenau U., 2000. Mechanical relaxation in glasses and at the glass transition. *Condensed Matter, abstract*, cond-mat/0008280.

Buchenau U., 2001. Mechanical relaxation in glasses and at the glass transition. *Physical Review B*, 63(10):104203.

Buchenau U., 2002. A mean-field model of the glass transition. *Preprint cond-mat/0202036*.

Buchenau U., 2003a. The breakdown of the shear modulus at the glass transition. *Condensed Matter, abstract*, cond-mat/0202036.

Buchenau U., 2003b. Energy landscape - a key concept in the dynamics of liquids and glasses. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S955–S966.

Budo A., 1969. *Theoretische Mechanik*. Verlag der Wissenschaften, 5 Auflage.

Bunde A./ Ingram M.D./ und Maass P., 1994. The dynamic structure model of ion transport in glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 172-174:1222.

Carl G., 1997. Glimmerglaskeramiken, Phasenbildung, Struktur, Eigenschaften und Anwendung. Friedrich Schiller Universität Jena. Habilitationsschrift.

Cavaille J.Y./ Perez J./ und Johari G.P., 1989. Molecular theory for the rheology of glasses and polymers. *Physical Review B*, 39(4):2411–2422.

Cavaille J.Y./ Perez J./ und Johari G.P., 1991. A comparison of a point defects theory with mechanical relaxations in polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133(2):935–941.

Chakraborty S., 1995. Diffusion in silicate melts. In J.F. Stebbins/ P. McMillan/ und D. Dingwell, Herausgeber, *Structure, Dynamics and Properties Of Silicate Melts*, Band 32 von *Reviews in Mineralogy*, Seiten 411–497. Mineralogical Society of America.

Christiansen R., 2001. The quaternary and pliocene yellowstone plateau volcanic field of wyoming, idaho, and montana. U.S. Geological Survey Professional Paper 729-G. Geopubs.wr.usgs.gov/prof-paper/pp729g/.

Coenen M., 1961. Mechanische Relaxation von Silikatglasern Eutektischer Zusammensetzung. *Zeitschrift für Elektochemie*, 65(10):903–908.

Cohen M.H. und Turnbull D., 1959. Molekular transport in liquids and glasses. *Journal of Chemical Physics*, 31:1164–1169.

Cole K. und Cole R., 1941. Dispersion and Absorption in Dielectrics. *Journal of Chemical Physics*, 9(4/41):341–351.

Cooper A.R., 1985. Continuous cooling from a high initial temperature through a freezing-in transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3):5–17.

Cranmer D. und Uhlmann D.R., 1981. Viscosities in the system albite-anorthite. *Journal Of Geophysical Research*, 86(9):7951–7956.

Davidson D. und Cole R., 1951. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *Journal of Chemical Physics*, 19:1484–1490.

Davis M.J., 1998. The effect of water on the viscosity of silicate melts: A configurational entropy approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(2):167–173.

Day D.E., 1974a. The internal friction of glasses containing water. *Wissenschftliche Zeitschrift der Friedrich Schiller Universität Jena, Math. Nat. Reihe*, 23(2):293–305.

Day D.E., 1974b. Internal friction of glasses with low water contents. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(12):530–533.

Day D.E. und Rindone G.E., 1962a. Properties of soda aluminosilicate glasses: I, refractive index, density, molar refractivity, and ifrared absorbtion spectra. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(10):489–496.

Day D.E. und Rindone G.E., 1962b. Properties of soda aluminosilicate glasses: II, internal friction. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(10):496–504.

Day D.E. und Steinkam W.E., 1969. Mechanical damping spectrum for mixed-alkali R_2O-Al_2O_3- $6SiO_2$ glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(11):571.

Day D.E. und Stevels J.M., 1972. Internal friction of $NaPO_3$ glasses containing water. *Journal of Non Crystalline Solids*, 11:459–470.

Day D.E. und Stevels J.M., 1974. Effect of dissolved water on internal friction of glass. *Journal of Non Crystalline Solids*, 14:165–177.

Debenedetti P.G., 1996. *Metastable Liquids: Concepts and Principles (Physical Chemistry: Science and Engineering)*. Princeton University Press.

Debenedetti P.G. und Stillinger F.H., 2001. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(8):259–267.

DeBolt M.A./ Easteal A.J./ Macedo P.B./ und Moynihan C.T., 1976. Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data. *Journal of the American Ceramic Society*, 59:16–21.

Deborah-Lied, Das Alte Testament, Die Geschichtsbücher, Das Buch der Richter Kapitel 5. *Die Bibel*. Naumann & Göbel 2003. Deutsche Bibelübersetzung Martin Luthers in der historischen Fassung von 1912.

Deeg E., 1958a. Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Silikatgläser III. *Glass Science and Technology*, 31(4):124–132.

Deeg E., 1958b. Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Silikatgläser IV. *Glass Science and Technology*, 31(6):229–240.

Deubener J., 2003. Persönliche Mitteilungen.

Deubener J./ Müller R./ Behrens H./ und Heide G., 2003. Water and the glass transition temperature of silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330:268–273.

Deutsches Institut für Normung e. V., 1998. *DIN ISO* 7884-8: Viskosität und viskosimetrische Festpunkte; Teil 8: Bestimmung der (dilatometrischen) Transformationstemperatur. Technischer Bericht, Deutsche Norm.

Dingwell D., 1996. Volcanic dilemma: Flow or blow? *Science*, 273:1054–1055.

Dingwell D.B., 1995. Relaxation in silicate melts: some applications. In J.F. Stebbins/ P. McMillan/ und D. Dingwell, Herausgeber, *Structure, Dynamics and Properties Of Silicate Melts*, Band 32 von *Reviews in Mineralogy*, Seiten 21–63. Mineralogical Society of America.

Dingwell D.B. und Virgo D., 1987. The effect on oxidation state on the viscosity of melts in the system Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51:195–205.

Dingwell D.B. und Webb S.L., 1990. Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy*, 12:427–449.

Donth E.J., 1981. *Glasübergang*, Band 272 von *Wissenschaftliche Taschenbücher*. Akademie-Verlag.

Donth E.J., 1992. *Relaxation and Thermodynamics in Polymeres*. Akademie Verlag.

Doremus R.H., 2000. Water speciation in silicate glasses and melts: Langmuir limited site model. *American Mineralogist*, 85:1674–1680.

Doremus R.H., 2002. *Diffusion of Reaktive Molecules in Solids und Melts*. John Wiley & Sons, Inc.

Duan R.G./ Roebben G./ und Van der Biest O., 2003. Glass microstructure evaluations using high temperature mechanical spectroscopy measurements. *Journal of Non-Crystalline solids*, 316(1):138–145.

Duffrene L., 1998. Generalized maxwell model for the shear viscoelastic behavior of a soda-lime-silica glass: a mechanical relaxation using static and dynamic experiments. *Proceedings of International Congress on Glass, 18th, San Francisco, CA, United States,July 5-10*, Seiten 2561–2566.

Duffrene L. und Gy R., 1997. Viscoelastic constants of a soda-lime-silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211(1,2):30–38.

Duffrene L./ Gy R./ Burlet H./ und Piques R., 1997a. Multiaxial linear viscoelastic behavior of a soda-lime-silica glass based on a generalized maxwell model. *Journal of Rheology*, 41(5):1021–1038.

Duffrene L./ Gy R./ Burlet H./ und Piques R., 1997b. Viscoelastic behavior of a soda-lime-silica glass: inadequacy of the kww function. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215(2,3):208–217.

Duffrene L./ Gy R./ Burlet H./ Piques R./ Faivre A./ Sekkat A./ und Perez J., 1997c. Generalized Maxwell model for the viscoelastic behavior of a soda-lime-silica glass under low frequency shear loading. *Rheologica Acta*, 36:173–186.

Dunn T., 1982. Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside-anorthite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:2293–2299.

Evstropiev K.K. und Pavlovskii V.K., 1967. *Neorganicheskie Materialy (Inorganic Materials)*, 3(4):673.

Faivre A./ David L./ und Perez J., 1997. Study of the a-Mechanical Relaxation in Molecular Glass-Forming Liquids. *J. Phys. II France*, 7:1635–1650.

Falbe J. und Regitz M., Herausgeber, 1995. *Römpp Chemie Lexikon auf $CD-ROM$*. Thieme-Verlag, 9 Auflage.

Farnan I., 1997. Structural chemistry: Oxygen bridges in molten glass. *Nature*, 390:14–15.

Farnan I. und Stebbins A., 1990. High-temperature $^{29}Si\ NMR$ investigation of solid and molten silicates. *Journal of the American Chemical Society*, 112(1):32–39.

Feltz A., 1983. *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*. Akademie Verlag Berlin.

Fitzgerald J.V., 1951a. Anelasticity of Glass: I, Introduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 34:314–319.

Fitzgerald J.V., 1951b. Anelasticity of Glass: II, Internal Friction and Sodium Ion Diffusion in Tank Plate Glass, A Typical Soda-Lime-Silica Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 34:339–342.

Forry K.E., 1957. Two peaks in the internal friction as a function of temperature in some soda silicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(3):90–94.

Freer R., 1981. Diffusion in silicate minerals and glasses: A data digest and guide to the literature. *Contributions to Mineralogy and Petrology*.

Frenkel J.I., 1957. *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten*, Band 17 von *Hochschulbücher für Physik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.

Frischat G.H., 1975. *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*. Nummer 3/4 in Diffusion and Defect Monograph Series. Trans Tech Publications.

Frischat G.H. und Schutz H.E., 1976. Ion exchange and electrical conductivity of glasses in the system sodium oxide-rubidium oxide-silicon dioxide: creation of electrical resistance barriers by ion exchange. *Glass Science and Technology*, 49(7):162–169.

Fritsche T., 1990. *Impedanzmessungen an Gläsern des Systems Albit-Nephelin im Glastransformationsbereich*. Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.

Fuchser D., 1996. *Imedanzspektroskopische und kalorimetrische Untersuchungen an silikatischen Gläsern*. Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.

Fulcher G.S., 1925. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Jornal of the American Ceramical Society*, 8:339–355.

Gaber M., 1999. *Phänomenologische Untersuchungen des Wasserabgabeverhaltens von Alkali-Kalzium-Silikatgläsern mit der Vakuum-Extraktionsmethode*. Doktorarbeit, Hochschule des Saarlandes.

Gaber M. und Lorenz R., 2000. Wasserabgabe- und Kristallisationsverhalten von Silicategläsern und -schmelzen. K. Heide, Persönliche Mitteilungen.

Gauthier C./ Pelletier J.M./ David L./ Vigier G./ und Perez J., 2000. Relaxation of non-crystalline solids under mechanical stress. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1-3):181–187.

Gebhardt A., 1999. Untersuchungen zum Kristallisationsverlauf in speziellen Glimmerglaskeramiken. Friedrich Schiller Universität Jena. Dissertation.

Georkian R./ Heide K./ Voelksch G./ Gerth K./ Hartmann E./ und Follner H., 1996. Pertochemistry and textures of armenian obsidian. *Chemie der Erde*, 56:323–330.

Gerthsen C. und Vogel H., 1993. *Physik*. Springer-Lehrbuch. Springer, 17 Auflage.

Giesekus H., 1994. *Phaenomenologische Rheologie : eine Einfuehrung*. Springer.

Giordano D., 2002. *Experimental Determinations an Modelling of the Viscosity of Multicomponent Natural Silicate Melts: Volcanological Implications*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universiteat Muenchen.

Giordano D. und Dingwell D.B., 2003. Non-arrhenian multicomponent melt viscosity:a model. *Earth and Planetary Science Letters*, 208(3-4):337–349.

Glass A.M. und Nassau K., 1980. Lithium ion conduction in rapidly quenched $Li_2O - Al_2O_3$, $Li_2O - Ga_2O_3$, and $Li_2O - Bi_2O_3$ glasses. *Journal of Applied Physics*, 51(7):3756–3761.

Glasstone S./ Laidler K.J./ und Eyring H., 1941. *The Theory of Rate Processes: The kinetics of chemical reactions, viscosity diffusion and electrochemical phenomena*. International Chemical Series. McGraw-Hill.

Glöckle W.G., 1993. Anwendung des fraktalen Differentialkalküls auf Relaxationen in ungeordneten Systemen. Universität Ulm. Dissertation.

Goldstein M., 1969. Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture. *Journal of Chemical Physics*, 51:3728–3739.

Goldstein M., 1972. In F.C. Tompkins, Herausgeber, *Molecular motions in amorphous solids and liquids*, Band 6 von *Faraday symposia of the Chemical Society*, Seite 7. Chemical Society London, Faraday Division.

Gonnermann H.M. und Manga M., 2003. Explosive volcanism may not be an inevitable consequence of magma fragmentation. *Nature*, 426:432–435.

Goto A./ Oshima H./ und Nishida Y., 1997. Empirical method of calculating the viscosity of peraluminous silicate melts at high temperatures. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 76:319–327.

Gottsmann J. und Dingwell D., 2001a. Cooling dynamics of spatter-fed phonolite obsidian ows on Tenerife, Canary Islands. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 105:323–342.

Gottsmann J. und Dingwell D., 2001b. The cooling of frontal flow ramps: A calorimetric study on the rocche rosse rhyolite flow, Lipari, Aeolian Islands, Italy. *Terra Nova*, 12:157–164.

Gottsmann J./ Giordano D./ und Dingwell D.B., 2002. Predicting shear viscosity during volcanic processes at the glass transition: a calorimetric calibration. *Earth and Planetary Science Letters*, 198(3-4):417–427.

Götze W. und Sjögren L., 1992. Relaxation processes in supercooled liquids. *Reports on Progress in Physics*, 55(3):241–376.

Greaves G.N., 1985. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71:203–217.

Greaves G.N. und Ngai K.L., 1995. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical Review B*, 52(9):6358–6380.

Greer A.L., 2000. Too hot to melt. *Nature*, 404:134 – 135.

Grzechnik A. und Mcmillan P.F., 1998. Temperature dependence of the OH_2 absorption in SiO_2 glass and melt to 1975K. *American Mineralogist*, 83:331–338.

Gusakova N.K./ Leko V.K./ Meshcheryakova E.V./ und Lebedeva R.B., 1974. *Neorg.Mater.*, 10(2):338.

Gutzow I. und Heide K., 1996. Thermodynamic and Kinetic Problems in the Formation, Rheology and Crystallisation of Natural Glasses. *Chemie der Erde*, 56:331–354.

Gutzow I. und Schmelzer J., 1995. *The vitreous state*. Springer.

Gutzow I./ Yamakov V./ Ilieva D./ Babalievski P./ und Pye L.D., 2001. Generic Phenomenological Theory of Vitrification. *Glass Physics and Chemistry*, 27(2):148–159.

Gy R./ Duffrene L./ und Labrot M., 1994. New insights into the viscoelasticity of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 175(2,3):103–117.

Haarer D., 1995. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Steinkopff.

Haberlandt R./ Fritsche S./ Peinel G./ und Heinzigner K., 1995. *Molekulardynamik*. vieweg.

Havriliak S. und Havriliak S.J., 1994. Results from an unbiased analysis of nearly 1000 sets of relaxation data. *Journal of Non-Crystalline solids*, 172-174:297–310.

Havriliak S. und Havriliak S.J., 1996a. Comparison of the havriliak-negami and stretched exponential functions. *Polymer*, 37(18):4107–4110.

Havriliak S. und Havriliak S.J., 1996b. *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*. Hanser.

Havriliak S. und Negami S., 1967. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8(4):161–210.

Heide G., 2002. Zur Systematik nichtkristalliner Materialien. Technischen Universität Clausthal. Habilitationsschrift.

Heide G./ Müller B./ Kloess G./ Moseler D./ und Frischat G.H., 2003a. Structural classi.cation of natural non-crystalline silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323:68 – 71.

Heide K., 1982. *Dynamische thermische Analysenmethoden.* Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2 Auflage.

Heide K./ Hartmann E./ Stelzner T./ und Müller R., 1996a. Degassing of a cordierite glass melt during nucleation and crystallization. *Thermochimica Acta*, 280/281:243–250.

Heide K./ Kletti H./ und Völksch G., 2003b. Resistance of natural glass. *Glass Science and Technology*, 76(3):118–124.

Heide K./ Sadiklar B./ Gerth K./ Voelksch G./ und Hartmann E., 1996b. Obsidian from Bueyueksulata and Sirikli Tepe, Eastpontides, Turkey: A Glas-Chemical Study. *Chemie der Erde*, 56:313–322.

Heide K. und Schmidt C.M., 2003. Volatiles in vitreous basaltic rims, $HSDP$ 2, big island, hawaii. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323:97–103.

Heide K./ Völksch G./ und Hanay C., 1992. Characterization of crystallisation in cordierite glasses by means of optical and electron microscopy. *Proc. XVI. ICG, Madrid*, 5:111–116.

Hess K./ Dingwell D./ und Webb S., 1996a. The influence of alkaline-earth oxides (BeO, MgO, CaO, SrO, BaO) on the viscosity of a haplogranitic melt: systematics of non-Arrhenian behaviour. *European Journal of Mineralogy*, 8:371–381.

Hess K.U., 1996. *Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von haplogranitischen Schmelzen.* Doktorarbeit, Universität Bayreuth.

Hess K.U. und Dingwell D.B., 1996. Viscosities of hydrous leucogranitic melts: a non-Arrhenian model. *American Mineralogist*, 81:1297–1300.

Hess K.U./ Dingwell D.B./ und Rösler E., 1996b. Parameterization of viscosity-temperature relationships of aluminosilicate melts. *Chemical Geology*, 128(1-4):155–163.

Heymans N., 1996. Hierachical models for viscoelasticity: dynamic behaviour in the linear range. *Rheologica acta*, 35:508–519.

Heymans N. und Bauwens J.C., 1994. Fractal rheological models and fractional differential equations for viscoelastic behaviour. *Rheologica acta*, 33:210–219.

Hilfer R., 2002a. Analytical representations for relaxation functions of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305:122–12.

Hilfer R., 2002b. Fitting the excess wing in the dielectric relaxation of propylene carbonate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:2297–2301.

Hilfer R., 2002c. H-function representations for stretched exponential relaxation and non-Debye susceptibilities in glassy systems. *Physical Review E*, 65:061510.

Hnida P., 1962. *Sklar a keramik*, 12(10):291.

Hodge I.M., 1994. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 169:211–266.

Hodge I.M., 1997. Adam-Gibbs Formulation of Enthalpy Relaxation Near the Glass Transition. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 102(2):195–205.

Hofmaier G. und Urbain G., 1968. *Science of ceramics*, 4:25–32.

Höland W., 1985. *Zur Entwicklung neuer Glaskeramiken*. Doktorarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena.

Höland W./ Vogel W./ Mortier W.J./ Duvigneaud P.H./ Naessens G./ und Plumat E., 1983. A new type of phlogopite crystal in machineable glass-ceramics. *Glass Technology*, 24(6):318–322.

Horbach J. und Kob W., 2002. The structural relaxation of molten sodium disilicate. *arXiv:cond-mat/0206070*.

Horbach J./ Kob W./ und Binder K., 1999. Structural and dynamical properties of sodium silicate melts: An investigation by molecular dynamics computer simulation. *arXiv:cond-mat/9910507*.

Horbach J./ Kob W./ und Binder K., 2001. Structural and dynamical properties of sodium silicate melts: An investigation by molecular dynamics computer simulation. *Chemical Geology*, 174:87–101.

Hummel W. und Arndt J., 1985. Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system. *Contributions Mineralogy and Petrology*, 90:83–92.

Hupprich T., 2001. *Raman-spektroskopische Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern bei hohen Temperaturen*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Ingram M.D., 1989. Ionic-conductivity and glass structure. *The Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter*, 60(6):729–740.

Jagdt R., 1960. Untersuchungen von Relaxationserscheinungen an Alkali-Silikat-Gläsern. *Glastechn. Ber.*, 33(1):10–19.

Jain V./ Varshneya A./ und P.P. B., 1988. Transient and steady-state ionic-conductivity in type-III fused-silica. *Glass Science and Technology*, 61(11):321–325.

Jambon A. und Carron J.P., 1976. Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of albite and orthoclase composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40:897–903.

Johari G. und Goldstein M., 1970. Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *Journal of Chemical Physics*, 53:2372–2388.

Johari G.P., 2001. Examining the entropy theory's application to viscosity data and the inference for a thermodynamic transition in an equilibrium liquid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288:148–158.

Jurlewicz A. und Weron K., 2000. Infinitely divisible waiting-time distributions underlying the empirical relaxation responses. *Acta Physica Polonica B*, 31:1077–1084.

Kalampounias A.G./ Papatheodorou G.N./ und Yannopoulos S.N., 2003. Inelastic light scattering from $xCaO - (1-x)SiO_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322:35–40.

Kampfmann W., 1984. *Laborexperimente zum elastischen und anelastischen Verhalten hochtemperierter magmatischer Gesteine im Frequenzbereich seismischer Wellen.* Doktorarbeit, Johann Wolfgang Geothe Universitaet Frankfurt am Main.

Kampfmann W. und Berckhemer H., 1985. High temperature experiments on the elastic and anelastic behaviour of magmatic rocks. *Physics of Earth Planetary Interiors*, 40:223–247.

Kauzmann W., 1948. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, 43:219–256.

Ke T.S., 1996. Nonlinear anelastic internal friction associated with the diffusion of solute atoms in dislocation cores. *Phys. Stat. Solidi. A-Appl. Res.*, 155(83):83–93. My08.

Kilinc A./ Carmichael I.S.E./ Rivers M.L./ und Sack R.O., 1983. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83:136–145.

Kleber W., 1990. *Einführung in die Kristallographie.* Verlag Technik Berlin, 17 Auflage.

Kletti H., 2002. *Petrogenese des Obsidians von Ikizdere (NO Türkei).* Doktorarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena.

Kloess G. und Hanemann R., 2001. Petrophysik natürlicher Gläser. *Beihefte European Journal of Mineralogy*, 1:96.

Kloess G./ Heide K./ und Gerth K., 1997. Die massendichte getemperter Obsidiane - ein genetischer Faktor? *Beihefte European Journal of Mineralogy*, 9(1):194.

Kloess G.H., 2000. Dichtefluktuationen natürlicher Gläser. Friedrich Schiller Universität Jena. Habilitation.

Knoche R., 1993. *Temperaturabhängige Eigenschaften silikatischer Schmelzen.* Doktorarbeit, Universität Bayreuth.

Kohlrausch R., 1847. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 12:393.

Kokshenev V.B., 1998. Slow relaxation near structural and orientational transitions in glass-forming liquids and solids. *Physical Review E*, 57:1187–1190.

Kolbe F., 1998. *Molekulardynamische Studien der Teilchendiffusion in dichten binaeren Mischungen harter Scheiben*. Diplomarbeit, Universitaet Konstanz.

Kopitzki K. und Herzog P., 2002. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, 4 Auflage.

Kozlovskaya E., 1960. *Stekloobraznoe Sostoyanie (Vitreous State), Moskow-Leningrad*, Seite 340.

Krafft M., 1984. *Bührer zu den Vulkanen Europas Band 1: Allgemeines, Island.*, Band 1. Enke.

Kurkjian C.R., 1963. Relaxation of torsional stress in the transformation range of a soda-lime-silica glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 4:128–136.

Landau L.D. und Lifschitz E.M., 1965. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Mechanik*. Akademie Verlag.

Lapp J.C., 1986. *Properties of Sodium and Potassium Galliosilicate Glasses*. Doktorarbeit, Alfred, N.Y.

Le Bas M.J./ Maitre L./ W. R./ Streckeisen A./ und Zanetti R., 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total-alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27:745–750.

Lejeune A.M. und Richet P., 1995. Rheology of crystal-bearing silicate melts: an experimental study at high viscosities. *Journal of Geophysical Research*, 100:4215–4229.

Leko V.K., 1965. *Elektricheskie Svoistva i Struktura Nekotorykh Silikatnykh Stekol*. Doktorarbeit, Leningrad.

Leschik M./ Behrens H./ Wiedenbeck M./ Wagner N./ Heide K./ Geissler H./ Reinholz U./ Heide G./ und Frischat G.H., 2003. Determination of H_2O and D_2O contents in rhyolitic glasses using KFT, NRA, EGA, IR spectroscopy, and $SIMS$. *Physics and Chemistry of Glasses*, submitted.

Liebau F., 1985. *Structural Chemistry of Silicates*. Springer.

Liefheit K., 1989. *Ein Beitrag zur Bestimmung der Temperatur- und Frequenzabhaengigkeit mechanischer und optischer Kennwerte optischer Glaeser*. Doktorarbeit, Friedrich Schiller Universitaet Jena.

Lisenenkov A.A., 1986. *Fizika i Khimiya Stekla, The Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 12(2):198.

Livshits V.Y./ Tennison D.G./ Gukasyan S.B./ und Kostanyan K.A., 1982. Acoustic and elastic properties of glasses. *Fizika i Khimiya Stekla, The Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 8(6):688–693.

Lomovskoi V.A., 1997. Structural relaxation subsystems in binary borate glasses. *Inorganic Materials*, 33(5):607–620.

Lu C. und Jackson I., 1998. Seismic-frequency laboratory measurements of shear mode viscoelasticity in crustal rocks *II*: Thermally stressed quartzite and granite. *Pure and Applied Geophysics*, 153:441–473.

Maass P., 1999. Towards a theory for the mixed alkali effect in glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 255:35–46.

Manga M./ Castro J./ Cashman K.V./ und Loewenberg M., 1998. Rheology of bubble-bearing magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 87:15–28.

Manga M. und Loewenberg M., 2001. Viscosity of magmas containing highly deformable bubbles. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 105:19–24.

Marquardt D., 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J. Applied Math*, 11:431–441.

Martens R.M., 1985. *Kalorimetrische Untersuchungen der kinetischen Parameter im Glastransformationsbereich bei Gläsern im System Diopsid-Anorthit-Albit und bei einem NBS 710 Standardglas*. Doktorarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main.

Martens R.M./ Rosenhauer M./ Büttner H./ und Von Gehlen K., 1987. Heat capacity and kinetic parameters in the glass transformation interval of diopside, anorthite and albite glass. *Chemical Geology*, 62:49–70.

Martiny C., 2001. Untersuchung von Mischkationeneffekten in Alkali-Erdalkali-Silikatgläsern mit Hilfe der mechanischen Verlust- und der elektrischen Leitfähigkeitsspektroskopie. Westfälische Wilhelms-Universität Münster. Dissertation.

Mazurin O.V., 1997. Information systems for properties of glasses and other materials: principles and design. *Glass Physics and Chemistry*, 23(3):176–185.

Mazurin O.V./ Smartsev Y.K./ und Polutseva L.N., 1979. Temperature dependence of the viscosity of some glasses at constant structural temperature. *Sov. J. Glass. Phys. Chem.*, 5:69–79.

McMillan P.F., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69(7-8):622–644.

McMillan P.F., 1994. Water solubility and speciation models. In M.R. Carroll und J.R. Holloway, Herausgeber, *VOLATILES IN MAGMAS*, Band 30 von *Reviews in Mineralogy*, Seiten 131–156. Mineralogical Society of America.

McVay G.L. und Day D.E., 1970. Diffusion and internal friction in Na-Rb silicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(9):508–513.

Metzler R., 1996. *Modellierung spezieller dynamischer Probleme in komplexen Materialien*. Doktorarbeit, Universität Ulm.

Militzer H. und Weber F., 1987. *Angewandte Geophysik.- Band 3: Seismik*. Akademie Verlag.

Mitchell B.J. und Romanowicz B., 1999. Q of the earth : global, regional and laboratory studies. Birkhäuser.

Morgan N.A. und Spera F.J., 2001. Glass transition, structural relaxation, and theories of viscosity: a molecular dynamics study of amorphous $CaAl_2Si_2O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21):4019–4041.

Mosheim E., 1984. Chemische und Physikalische Untersuchungen an geologischen und archäologischen Obsidianen der ägäis. Universiaet Karlsruhe. Dissertation.

Mueller G., 1983. Rheological properties and velocity dispersion of a medium with power-law dependence of Q on frequency. *J. Geophysics*, 54:20–29.

Müller K., 2000. *Rheologische Untersuchung an Silikatglas*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Geothe Universität Frankfurt am Main.

Müller K./ Bagdassarov N.S./ James M./ Schmeling H./ und Deubener J., 2003. Internal friction spectroscopy in $Li_2O - 2SiO_2$ partially crystallised glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319:44–56.

Müller R./ Naumann R./ und Reinsch S., 1996. Nucleation at cordierite glass surfaces: thermodynamic aspects. *Thermochimica acta*, 280/281:191–204.

Mungall J.E., 2002. Empirical models relating vicosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(1):125–143.

Mura T., 1982. *Micromechanics of defects in solids*, Band Mechanics of elastic and inelastic solids von *Monographs and textbooks on mechanics of solids and fluids*. Nijhoff.

Mysen B., 1987. Magmatic silicate melts: Relations between bulk composition, structure and properties. In B. Mysen, Herausgeber, *Magmatic Processes: Physicochemical Principles, a Volume in Honor of Hatten S. Yoder*, Nummer 1 in Special Publication, Seiten 375–399. The Geochemical Society.

Mysen B., 1997. Aluminosilicate melts: structure, composition and temperature. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127:104–118.

Mysen B., 2003. Physics and chemistry of silicate glasses and melts. *European Journal of Mineralogy*, 15:781–802.

Mysen B.O., 1988. *Structure and Properties of Silicate Melts*. Elsevier.

Mysen B.O., 1991. Relations Between Structure, Redox Equilibria of Iron, and Properties of Magmatic Liquids. In L.L. Perchuk und I. Kushiro, Herausgeber, *Physical Chemistry of Magmas*, Band 9 von *Advances in Physical Geochemistry*, Seiten 41–98. Springer.

Namikawa H., 1975. Characterization of diffusion process in oxide glasses based on correlation between electric conduction and dielectric-relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18(2):173–195.

Napolitano A. und Hawkins E.G., 1964. Viscosity of a Standard Soda-Lime-Silica-Glass. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 68A(5):439.

Navrotsky A., 1994. *Physics and Chemistry of Earth Materials*. Cambridge University Press.

Nemilov S.V., 1994. A Termodynamic Proof for the Inevitability of Low- Temperature Anomalies in Glass Properties and Genetic Predeterminancy of Dynamic Properties of Disordered Systems in Their Response to External Actions. *Glass Physics and Chemistry*, 20(5):367–380.

Nemilov S.V., 1995a. Genesis of the Vitreous State: Effect of Preassure on the Thermodynamic Properties of Glasses and their Structure. *Glass Physics and Chemistry*, 21(6):379–391. ZollN/44.

Nemilov S.V., 1995b. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. CRC Press.

Neuville D.R./ Courtial P./ Dingwell D.B./ und Richet P., 1993. Thermodynamic and rheological properties of rhyolite and andesite melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113:572–581.

Neuville D.R. und Richet P., 1991. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochimica at Cosmochimica Acta*, 55:1011–1019.

Ngai K.L., 1979. Universality of low frequency fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter I. *Comments Solid State Physics*, 9(127-140).

Ngai K.L., 1980. Universality of low frequency fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter II. *Comments Solid State Physics*, 9(141-155).

Ngai K.L., 2000. Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances. *Journal of Non Crystalline Solids*, 275:7–51.

Novikov V.N., 1998. Vibration anharmonicity and fast relaxation in the region of the glass transition. *Physical Review B*, 58(13):8367–8378.

Nowak M., 1995. *Der Einbau von Wasser in haplogranitischen Gläsern und Schmelzen*. Doktorarbeit, Universität Hannover.

Nowak M. und Behrens H., 1995. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochimica et Comochimica Acta*, 59:3445–3450.

Nutting P.G., 1921. A new general law of deformation. *Journal of the Franklin Institute*, 191:679–985.

Oldekop W., 1957. Theoretische Betrachtungen über die Zähigkeit von Gläsern. *Glass Science and Technology*, 30:8.

Owen A.E., 1985. The Glass Transition. In N.H. March/ R.A. Street/ und M. Tosi, Herausgeber, *Amorphous Solids and the Liquid State*, Physics of Solids and Liquids, Seiten 395–431. Plenum Press.

Papale P., 1999. Strain-induced magma fragmentation in explosive eruptions. *Nature*, 397:425–428.

Paulmann D., 1998. *Monte-Carlo-Simulation zur Diffusion von Alkaliionen in oxidischen Gläsern*. Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.

Pavicevic M.K., 2001. *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*. Schweizerbart.

Pelletier J.M./ Perez J./ und Duffrene L., 2000. Mechanical response of an oxide glass to mechanical loading-shear and volume relaxation effects:physical analysis. *Acta Mater*, 48:1397–1408.

Perchuk L.L. und Kushiro I., 1991. *Relations Between Structure, Redox Equilibria of Iron, and Properties of Magmatic Liquids*, Band 9 von *Advances in Physical Geochemistry*. Springer.

Perez J., 1990. Quasi-punctual defects in vitreous solids and liquid-glass transition. *Solid State Ionics*, 39(1-2):69–79.

Perez J./ Cavaille J.Y./ und David L., 1999. New experimental features and revisiting the α and β mechanical relaxation in glasses and glass-forming liquids. *Journal of Molecular Structure*, 479:183–194.

Perez J./ Cavaille J.Y./ Etienne S./ und Jourdan C., 1988. Physical interpretation of the rheological behavior of amorphous polymers through the glass transition. *Revue de Physique Appliquee*, 23(2):125–135.

Perez J./ Etienne S./ und Tatibouet J., 1990. Determination of glass transition temperature by internal friction measurements. *Physica Status Solidi A: Applied Research*, 121(1):129–138.

Persikov E.S., 1991. The viscosity of magmatic liquids: Experiment, Generalized Patterns. A Model for Calculation and Prediction. In L.L. Perchuk und I. Kushiro, Herausgeber, *Physical Chemistry of Magmas*, Band 9 von *Advances in Physical Geochemistry*, Seiten 1–40. Springer.

Pfeiffer T., 1998. Viscosities and electrical conductivities of oxidic glass-forming melts. *Solid State Ionics*, 105:277–287.

Philoppoff W., 1965. Relaxation in Polymer Solutions, Liquids and Gels. In W. Mason, Herausgeber, *Physical Acoustics*, Seiten 1–90. Academic Press.

Pichler H., 1990. *Sammlung Geologischer Fuehrer: Italienische Vulkan-Gebiete III*, Band 69. Gebr. Borntraeger, 2. Auflage.

PINKERTON H. und STEVENSON R.J., 1992. Methods of determining the rheological properties of magmas at sub-liquidus temperature. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 53:47–66.

PLAZEK D.J. und NGAI K.L., 1991. Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts. *Macromolecules*, 24:1222–4.

PLICHTA A., 1996. *Struckturuntersuchungen an Natrium-Aluminium-Gläsern*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg Universit at in Mainz.

PRIMENKO V. und GALYANT V., 1989. Temperature dependence of the elastic characteristics of glass. *Stroitelnye Materialy i Konstruktsii*, 2:38.

PRIVEN A.I., 1998. Calculation of the Viscosity of Glass-forming Melts: III. The $Alk_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2$-System. *Glass Physics and Chemistry*, 24(2):29–30.

PRIVEN A.I., 2001. Calculation of Temperature Dependences of the Viscosity and Volume Relaxation Time for Oxide Glass-Forming Melts from Chemical Composition and Dilatometric Glass Transition Temperature. *Glass Physics and Chemistry*, 27(6):527–542.

PRODUKT KATALOG, 2003. Maschinell bearbeitbare Glaskeramik $VITRONIT$. Technischer Bericht, VITRON.

PRODUKT KATALOG, (keine Angabe). Maschinell bearbeitbare Glaskeramik Jenit II. Technischer Bericht, JENA^{er} GLASWERK.

QIU F./ ZHANG H./ und YANGA Y., 1998. Chain stretching effect on domain growth during spinodal decomposition of binary polymer mixtures under simple shear flow. *Journal of Chemical Physics*, 22(8):9529–9536.

RANALLI G., 1995. *Rheology of the earth*. Chapman and Hall, 2 Auflage.

REINER M., 1964. The deborah number. *Physics Today*, 17(1):62.

REINER M., 1969. *Rheologie in Elementrer Darstellung*. Fachbuchverlag Leipzig, 2 Auflage.

REINSCH S., 2001. *Oberflächenkeimbildung von Silikatgläsern der Stöchiometrie des Cordierits und des Diopsids*. Doktorarbeit, Technischen Universität Berlin.

REKHSON S.M., 1991. A model for non-linear viscoelastic relaxation. *Non-Crystalline Solids*, 131-133:467–475.

RICHET P., 1984. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochimica at Cosmochimica Acta*, 48:471–483.

RICHET P. und BOTTINGA Y., 1984. Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO_2, $NaAlSi_nO_{2n+2}$ and $KAlSi_3O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3):453–470.

Richet P. und Bottinga Y., 1995. Rheology and configurational entropy of silicate melts. In J.F. Stebbins/ P. McMillan/ und D. Dingwell, Herausgeber, *Structure, Dynamics and Properties Of Silicate Melts*, Band 32 von *Reviews in Mineralogy*, Seiten 67–89. Mineralogical Society of America.

Richet P. und Neuville D.R., 1992. Thermodynamics of Silicate Melts: Configurational Properties. In S.K. Saxena, Herausgeber, *Thermodynamic Data: Systematics and Estimation*, Band 10 von *Advances in Physical Geochemistry*, Seiten 132–161. Springer.

Riedling M., 1997. Einfluß von Fluoridionen auf die Struktur und Eigenschaften von ternären Alkali-Kalk-Silicat-Gläsern. Universität des Saarlandes. Dissertation.

Ritland H.N., 1956. Limitations of the fictive temperature concept. *Journal of the American Ceramic Society*, 39(12):403–406.

Rivers M.L. und Carmichael I.S.E., 1987. Ultrasonic studies of silicate melts. *Journal of Geophysical Research*, 92(B9):9247–9270.

Roesler E./ Kudlik A./ Hess K.U./ Dingwell D./ Novikov V./ und Sokolov A., 1996. Dynamics of strong and fragile glass formers and a scaling procedure for the temperature dependence of the viscosity. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100:1420.

Roling B., 2001. Mechanical loss spectroscopy on inorganic glasses and glass ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5:203–210.

Roling B. und Ingram M.D., 1998a. Analysis of mechanical losses due to ion-transport processes in silicate glasses. *Physical Review B*, 57(22):14192–14199.

Roling B. und Ingram M.D., 1998b. Determination of divalent cation mobilities in glass by dynamic mechanical thermal analysis (dmta): evidence for cation coupling effects. *Solid State Ionics*, 105:47–53.

Romano C./ Poe B./ Mincione V./ Hess K.U./ und Dingwell D.B., 2001. The viscosities of dry and hydrous $XAlSi_3O_8$ (X=Li, Na, K, $Ca_{0.5}$, $Mg_{0.5}$) melts. *Chemical Geology*, 174(1-3):115–132.

Roselieb K. und Jambon A., 2002. Tracer diffusion of Mg, Ca, Sr, and Ba in Na-aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(1):109 – 123.

Rössler E. und Sokolov A.P., 1996. The dynamics of strong and fragile glass formers. *Chemical Geology*, 128(1-4):143 – 153.

Rötger H., 1941. Elastische Nachwirkung durch Wärmediffusion (thermische Reibung) und Materiediffusion (eigentliche innere Reibung) bei periodischem und aperiodischem Vorgang. *Glastechnische Berichte*, 19(6):192–200.

Rötger H., 1958a. Neue Erkenntnisse über das Relaxationsverhalten der Gläser. *Wissenschftliche Zeitschrift der Friedrich Schiller Universität Jena, Math. Nat. Reihe*, 7(2/3):237–246.

Rötger H., 1958b. Über das elastische Relaxationsverhalten von einfachen und gemischten Alkali-Silikat-Gläsern und von Borax. *Glastechn. Ber.*, 31(2):54–60.

Rötger H., 1969. Glasausdehnungsverlauf und Einfriertemperatur. *Silikattechnik*, 20:404–407.

Rötger H., 1974. Relaxation times and viscosity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 14:201–217.

Rötger H., 1975. Entwicklung und Anwendung der Vorstellung über das Relaxationsverhalten von Glas. *Sitzungsbericht der AdW der DDR, Mathematik-Naturwissenschaft-Technik*, 3/N:104–116.

Russell J.K./ Giordano D./ und Dingwell D.B., 2002. Modelling the non-arrhenian rheology of silicate melts: numerical considerations. *European Journal of Mineralogy*, 14:417–427.

Russell J.K./ Giordano D./ und Dingwell D.B., 2003. High-temperature limits on viscosity of non-Arrhenian silicate melts. *American Mineralogist*, 88:1390–1394.

Ryan M.J. und Brown I.W.M., 1985. Electrical-conduction in New-Zealand Obsidian. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 1(70):157–175.

Ryder R.J. und Rindone G.E., 1961. Internal friction of simple alkali silicate glasses containing alkaline-earth oxides . *II*. interpretation and discussion. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(11):532–540.

Saar M.O./ Manga M./ Cashman K.V./ und Fremouw S., 2001. Numerical models of the onset of yield strength in crystal-melt suspensions. *Earth and Planetary Science Letters*, 187:367–379.

Sack R.O. und Carmichael I.S.E., 1980. Ferric-ferrous equilibria in silicate liquids at 1 bar. *EOS*, 67(44):1269–1270.

Sakamura H. und Yasui I., 1985. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 93(12):781.

Sakamura H. und Yasui I., 1989. *Proc.XVth Intern.Congr.on Glass, Leningrad*, 2a:257.

Santen L. und Krauth W., 2000. Absence of thermodynamic phase transition in a model glass former. *Nature*, 405:550–551.

Saxena S.K., 1992. *Thermodynamics of Silicate Melts: Configurational Properties*, Band 10 von *Advances in Physical Geochemistry*. Springer.

Scherer G.W., 1984. Use of the Adam-Gibbs equation in the analysis of structural relaxation. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(7):504–511.

Scherer G.W., 1986. *Relaxation in glass and composites*. John Wiley & Sons, Inc.

Schiessel H. und Blumen A., 1993. Hierarchical analogues to fractional relaxation equations. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 16:5057 – 5069.

Schiessel H. und Blumen A., 1995. Mesoscopic pictures of the sol-gel transition: ladder models and fractal networks. *Macromolecules*, 28:4013–4019.

Schiessel H./ Metzler R./ Blumen A./ und Nonnenmacher T., 1995a. Generalized viscoelastic models: their fractional equations with solutions. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 28:6567–6584.

Schiessel H./ Oshanin G./ und Blumen A., 1995b. Dynamics and conformational properties of polyampholytes in external electrical fields. *Journal of Chemical Physics*, 28(103):5070 – 5 – 74.

Schilling F.R./ M. H./ Sinogeikin S.V./ und D. B.J., 2001. Compositional dependence of elastic properties and density of glasses in the system anorthite-diopside-forsterite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(3):297–306.

Schilling F.R./ Sinogeikin S.V./ Hauser M./ und Bass J.D., 2003. Elastic properties of model basaltic melt compositions at high temperatures. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 108(B6):2304.

Schmidt C. und Heide K., 2000. Degas ein neues Analysenverfahren in der organischen Geochemie. *Terra Nostra*, Seiten 92–94.

Schneider B.W., 2000. Breitbandige dilelektrische Studien der Dynamik struktureller Glasbildner. Universität Augsburg. Dissertation.

Scholze H., 1988. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer, 3 Auflage.

Schrimpf C. und Frischat G.H., 1983. Property-composition relations of N_2-containing Na_2O-CaO-SiO_2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 56(1-3):153–159.

Schröcke H., 1973. *Grundlagen der magmatogenen Lagerstättenbildung*. Enke.

Schroeter K. und Donth E., 2002. Comparison of shear response with other properties at the dynamic glass transition of different glassformers. *Journal of Non-Crystallin Solids*, 307-310:270–280.

Schultz-Münzenberg, 1999. The quasi-static structure of oxide glasses. In H. Bach und D. Krause, Herausgeber, *Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics*, Schott Series on Glass and Glass Ceramics, Seiten 141–294. Springer.

Schulz B.M., 2000. Diffusion in Gläsern und anderen Komplexen Systemen. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Dissertation.

Schulze F., 2000. *Untersuchung zum Einfluß von Druck und gelöstem Wasser auf die Viskosität silikatischer Schmelzen : Anwendung eines parallel-plateViskosimeters unter hohen Drücken*. Doktorarbeit, Universität Hannover.

Schulze F./ Behrens H./ Holtz F./ Roux J./ und Johannes W., 1996. The influence of H_2O on the viscosity of a haplogranitic melt. *American Mineralogist*, 81:1155–1165.

Shand S.J., 1947. *Eruptive rocks*. Murby, 3 Auflage.

Shaw H.R., 1972. Viscosities of magmatic silicate liquids: empirical method of prediction. *Journal of Science*, 272:870–893.

Shelby J. und Day D., 1969. Mechanical relaxations in Mixed-Alkali Silicate Glasses: *I*, Results. *Journal of the American Ceramic Society*, 52:169–174.

Shelby J. und Day D., 1970. Mechanical relaxations in Mixed-Alkali Silicate Glasses: *II*, Discussion. *Journal of the American Ceramic Society*, 53:182.

Siewert R., 1993. *Viskoelastische Relaxationsmessungen in Schmelzen der Zusammensetzung $NaAlSi_3O_8$, $NaAlSi_2O_6$, $CaAl_2Si_2O_8$, $CaMgSi_2O_6$ mit Hilfe der Photokorrelations-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Universitaet Goettingen.

Siewert R. und Rosenhauer M., 1997. Viscoelastic relaxation measurements in the system SiO_2-$NaAlSiO_4$ by photon correlation spectroscopy. *American Mineralogist*, 82:1063–1072.

Singer G.M. und Tomozawa M., 1989. Cordierite-based oxyfluoride glasses and glass-ceramics. 1. Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 30(3):86–95.

Sipp A./ Bottinga Y./ und Richet P., 2001. New high viscosity data for 3D network liquids an new correlations between old parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288:166–174.

Snyder C.R. und Mopsik F.I., 1999. Critical comparison between time- and frequency-domain relaxation functions. *Physical Review E*, 60(2):984–990.

Sowerby J.R. und Keppler H., 1999. Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 84:1843–1849.

Stebbins J.F./ McMillan P./ und Dingwell D., 1995. *Structure, Dynamics and Properties Of Silicate Melts*, Band 32 von *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America.

Stein D. und Spera F., 1992. Rheology and microstructure of magmatic emulsions : theory and experiments. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 49:157–174.

Stelzner T., 1992. *Untersuchungen zum Entgasungsverhalten optischer Gläser*. Doktorarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena.

Stevenson R.J./ Bagdassarov N.S./ Dingwell D.B./ und Romano C., 1998. The influence of trace amounts of water on the viscosity of rhyolithes. *Bull vulcanol*, 60:89–97.

Stevenson R.J./ Dingwell D.B./ Webb S.L./ und Bagdassarov N., 1995. The equivalence of enthalpy and shear stress relaxation in rhyolitic obsidians and quantification of the liquid-glass transition in volcanic prozesses. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 68:297–306.

Stevenson R.J./ Dingwell D.B./ Webb S.L./ und Sharp T.G., 1996. Viscosity of microlite-bearing rhyolitic obsidians: an experimental study. *Bull Volcanol*, 58:298–309.

Stillinger F.H., 1988. Supercooled liquids, glass transitions, and the kauzmann paradox. *Journal of Chemical Physics*, 103(88):7818–7825.

Stolper E., 1982. The speciation of water in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:2609–2620.

Stolper E., 1989. Temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses. *American Mineralogist*, 74:1247–1257.

Strobl G., 2002. *Physik kondensierter Materie*. Springer.

Sunyer E./ Jund P./ und Jullien R., 2002. Charakterisation of channel diffusion in a sodium tetrasilicate glass via molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 65:214203,1–5.

Szabo J.P. und Keough I.A., 2002. Method for analysis of dynamic mechanical thermal analysis data using the havriliak-negami model. *Thermochimica acta*, 392(1):1–12.

Tajima K./ Tateda M./ und Ohashi M., 1994. Viscosity of GeO_2-doped silica glasses. *Journal of Lightwave Technology*, 12(3):411–414.

Tammann G. und Hesse W., 1926. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische allgemeine Chemie*, 156:245–257.

Taniguchi H., 1995. Universal viscosity-equation for silicate melts over wide temperature and pressure ranges. *Journal of Volcanology and Geotherntal Research*, 66:1–8.

Taylor M. und Brown G.E., 1979a. Structure of mineral glasses: 1. feldspar glasses $NaAlSiO_8$, $NaAlSiO_8$, $CaAl_2Si_2O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(1):61–75.

Taylor M. und Brown G.E., 1979b. Structure of mineral glasses: 2. feldspar glasses SiO_2-$NaAlSiO_4$ join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9):1467–1473.

Taylor T. und Ridone G., 1974. Influence of distribution of water in silicate-glasses on mechanical relaxation. *Journal of Non Crystalline Solids*, 14:157–164.

Tegge-Schüring A.S., 2003. *Cation diffusion in silicate melts*. Doktorarbeit, Universität Hannover.

Tool A.Q., 1941. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of the American Ceramic Society*, 29:240–253.

Toplis M.J., 2001. Quntitative links between microscopic properties and viscosity of liquids in the system SiO_2-Na_2O. *Chemical Geology*, 174:321–331.

Urbain G. und Auvray P., 1969. Viscosity measurement of a silica glass by a crushing method. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, 268(1):8.

Urbain G./ Bottinga Y./ und Richet P., 1982. Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochimika et Cosmochimica Acta*, 46(6):1061–1072.

VanAss H.M.J.M. und Stevels J.M., 1974. Internal-friction of mixed alkali metaphosphate glasses .*I*. results. *Journal of Non Crystalline Solids*, 15:215.

Versteeg V.A., 1992. *Internal Friction in Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics*. Doktorarbeit, Cornell University.

Vogel D.H., 1921. Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift*, 22:645–646.

Vogel W., 1992. *Glaschemie*. Springer, 3 Auflage.

Vogel W./ Heidenreich E./ und Ehrt R., 19XX. Maschinell bearbeitbare Glaskeramik. DDR-Patent. DDR-WP 122 062.

VoThanh D./ Polian A./ und Richet P., 1996. Elastic properties of silicate melts up to 2350 K from Brillouin scattering. *Geophysical Research Letters*, 23(5):423–426.

VoThanh D./ Polian A./ und Richet P., 2002. Elastic properties of a-SiO_2 up to 2300 K from Brillouin scattering measurements. *Europhysics Letters*, 57(3):375–381.

Wagner N., 1999. Bestimmung der komplexen elektrischen Leitfähigkeit von Lockersedimenten aus transmitierten und reflecktierten elektromagnetischen Wellen. Universität Leipzig. Diplomarbeit.

Wagner N./ Bagdassarov N.S./ und Heide K., 2003. Untersuchungen zum anelastischen und viskoelastischen Verhalten eines komplexen Aluminium-Silicatglases. *Tagungsband 77. Glastechnische Tagung in Leipzig*, Vortragsband:109–112.

Wagner N. und Heide K., 2002a. Generalized maxwell model for the mechanical relaxation behavior of rhyolitic obsidian. *Bulletin Liaison S.F.M.C.*, 14:28.

Wagner N. und Heide K., 2002b. Mechanical relaxation behavior of rhyolitic obsidian. *Beihefte European Journal of Mineralogy*, 14(1):171.

Wagner N. und Heide K., 2003. Mechanischer Glasübergang silikatischer Gläser. *Beihefte European Journal of Mineralogy*, 15(1):213.

Wagner N./ Heide K./ und Bark-Zollmann S., 2001. Mechanisches Relaxationsverhalten rhyolitischer Obsidiane im Vergleich zu kristallisierenden Gläsern und Glaskeramiken. *Beihefte European Journal of Mineralogy*, 13(1):166.

Watson E.B., 1994. Diffusion in volatile-bearing magmas. In M.R. Carroll und J.R. Holloway, Herausgeber, *VOLATILES IN MAGMAS*, Band 30 von *Reviews in Mineralogy*, Seiten 371–409. Mineralogical Society of America.

Webb S. und Courtial P., 1996. Compressibility of P_2O_5-Al_2O_3-Na_2SiO_3 melts. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23(3):205–211.

Webb S. und Jackson I., 2003. Anelasticity and microcreep in polycrystalline MgO at high temperature: an exploratory study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(3):157–166.

Webb S.L., 1991. Shear and volume relaxation in $Na_2Si_2O_5$. *American Mineralogist*, 76:1449–1454.

Webb S.L., 1992. Low-frequency shear and structural relaxation in rhyolite melt. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(4):240–245.

Webb S.L., 1997. *Lectures in Earth Science 67: Silicate Melts*. Springer.

Webb S.L. und Dingwell D.B., 1990. The onset of non-Newton rheology of silicate melts: A fiber elongation study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17:125–132.

Webb S.L. und Knoche R., 1996. The glass-transition, structural relaxation and shear viscosity of silicate melt. *Chemical Geology*, 128(1-4):165–183.

Weiss W., 1984. A rapid torsion method for measuring the viscosity of silica glasses up to 2200-degrees-c. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(3):213–222.

Wert C. und Weller M., 2000. Internal friction of the glassy tektites. *Journal of Alloys and Compounds*, 310:54–58.

Whittington A./ Richet P./ Linard Y./ und Holtz F., 2000. Water and the viscosity of depolymerized aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimika Acta*, 64:3725–3736.

Whittington A./ Richet P./ Linard Y./ und Holtz F., 2001. The viscosity of hydrous phonolites and trachytes. *Cemical Geology*, 174:209–223.

Wilding M./ Dingwell D./ Batiza R./ und Wilson L., 2000. Cooling rates of hyaloclastites: applications of relaxation geospeedometry to undersea volcanic deposits. *Bull Volcanol*, 61:527–536.

Wilding M./ Webb S./ Dingwell D./ Ablay G./ und Marti J., 1996a. Cooling rate variation in natural volcanic glasses from Tenerife, Canary Islands. *Contrib Mineral Petrol*, 125:151–160.

Wilding M.C./ Webb S.L./ und Dingwell D.B., 1995. Evaluation of a relaxation geospeedometer for volcanic glasses. *Chemical Geology*, 125:137–148.

Wilding M.C./ Webb S.L./ und Dingwell D.B., 1996b. Tektite cooling rates: calorimetric relaxation geospeedometry applied to a natural glass. *Geochim Cosmochim Acta*, 60:1099–1103.

Williams G. und Watts D.C., 1970. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society*, 66:80–85.

Williams M.L./ Landel R.F./ und Ferry J.D., 1955. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77:3701 – 3707.

Xia X. und Wolynes P.G., 2000. Fragilities of liquids predicted from the random first order transition theory of glasses. *PNAS*, 97(7):2990–2994.

Xu J.A., 1996. Brillouin-scattering and ultrasonic studies at high temperature and high pressure. *Chemical Geology*, 128:17–24.

Xu J.A. und Manghnani M.H., 1992. Brillouin-scattering studies of a sodium-silicate glass in solid and melt conditions at temperatures up to $1000°C$. *Physical Review B*, 45(2):640–645.

Xu J.A./ Manghnani M.H./ und Richet P., 1992. Brillouin-scattering studies of $K_2Si_4O_9$ glass and melt up to up to $1000°C$. *Physical Review B*, 46(14):9213–9215.

Yinnon H. und Cooper A.R., 1980. Oxygen diffusion in multicomponent glass forming silicates. *Physics and Chemistry of Glasses*, 21:204.

Yue Y.Z./ deC. Christiansen J./ und Jensen S., 2002a. Determination of the fictive temperature for a hyperquenched glass. *Chemical Physics Letters*, 357:20 – 24.

Yue Y.Z./ Jensen S.L./ und deC. Christiansen J., 2002b. Physical aging in a hyperquenched glass. *Applied Physics Letters*, 81(16):2983 – 2985.

Zachariasen W.H., 1932. The Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54:3841–3851.

Zarzycki J., 1991. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge Univ. Press.

Zdaniewski W.A./ Rindone G.E./ und Day D.E., 1976. The Internal Friction of Glasses. *Journal of Materials Science*, 14:763–765.

Zhabrev V.A. und Sviridov S.I., 2003. Ion diffusion in oxide glasses and melts: I. Bibliography. *Glass Physics and Chemistry*, 29(2):140 – 159.

Zhang Z./ Soga N./ und Hirao K., 1991. Water corrosion behavior of densified glass. *I*. Silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 135(1):55–61.

Zhang Z.L./ Zhang H.D./ Yang Y.L./ Vinckier I./ und Laun H.M., 2001. Rheology and morphology of phase-separating polymer blends. *Macromolecules*, 34:1416–1429.

Zotov N., 2002. Heat capacity of sodium silicate glasses: comparison of experiments with computer simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:11655 – 11669.

Zotov N., 2003. Structure of natural volcanic glasses: diffraction versus spectroscopic perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323:1 – 6.

Zotov N. und Keppler H., 1998. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *American Mineralogist*, 83:823 – 834.

Einige Dankesworte

Diese Arbeit konnte nur durch die Hilfe und Diskussionsbereitschaft vieler Menschen entstehen, denen ich hiermit danken will.

Besonders danke ich *Herrn Professor Dr. Klaus Heide* für die interessante Themenstellung, sein Interesse am Fortgang der Arbeit, die stets anregenden Hinweise und die in vieler Hinsicht zur Eigeninitiative ermunternde Betreuung.

Herzlichen Dank an *Herrn Professor Dr. Gerhard Jentzsch* für die Übernahme des Zweitgutachtens. Ebenfalls herzlichen Dank an *Herrn Professor Dr. Joachim Deubener* für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des externen Gutachtens.

Besonderer Dank gilt ebenfalls *Frau Dr. Silvia Bark-Zollmann* für die Bereitstellung zahlreicher Artikel zum Thema Glas, Schmelze und Relaxation sowie Messungen mit der Biegependelapparatur an verschiedensten Materialien. In diesem Zusammenhang sei ebenfalls *Herrn Dipl. Ing. Reiner Bark* und *Herrn Dipl. Ing. Bernhard Klumbies* für die Wiederinbetriebsetzung des Biegependels und stete Bereitschaft zur Wartung gedankt.

Herzlich danke ich *Dr. Nicolai C. Bagdassarov* für die Anregung und aufwendige Betreuung der Torsionspendelmessungen sowie die vielseitige Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich mich bei *Dr. habil. Gerd H. Kloess* für wertvolle Hinweise, fruchtbare Zusammenarbeit und stets sehr hilfreiche Diskussionen bedanken.

Dr. habil. Gerhard Heide danke ich für die Anregung verschiedenster Aktivitäten und die vielen aufschlussreichen Hinweise zu Struktur und Transportprozessen in nichtkristallinen Festkörpern.

Für die anregenden Diskussionen zur Thema Viskosität und Relaxation sei *Prof. Dr. Isak Avramov* gedankt. Für die Hilfe und Möglichkeit zur Diskussion bei der Durchführung und Planung der *DTA* und *DEGAS*-Messungen danke ich *Dipl. Chem. Christian Schmidt* sowie *Stephan Lenk* für die Durchführung der *DEGAS*-Messungen und *Dipl. Ing. Eckart Watzke* bei der tatkräftigen Unterstüznug der Schmelzexperimente und Probenpräparation. Außerdem gilt mein Dank *Frau Sigrid Bergmann* für die aufwendige Präparation der Probenstäbchen und *Dr. Günther Völksch* für die gewissenhafte Durchführung der *SEM-EDX*-Analysen. Weiterhin danke ich *Dipl. Min. Mario Leschick* für die sehr gute Zusammenarbeit im Hinblick auf die quantitative Wasseranalytik mit der *DEGAS*-Anlage.

Für die Diskussionsbereitschaft, wertvolle Hinweise und das immer angenehme Arbeitsklima in der Arbeitsgruppe Mineralogie/Geochemie danke ich ebenfalls *Dipl. Geol. Ralf Engelmann*, *cand. min. Susanne Weiß* , *Dipl. Min. Alexander Storch*, *Dr. Dietmar Schöps*, *Dipl. Ing. Ursula Rudakoff*, *Dr. Birgit Kreher-Hartmann*, *Dipl. Geol. Gerd Breitfelder*, *Dipl. Geol. Ricarda Haneman*, *Dr. Holger Kletti*, *Dr. Michael Abratis*, *Michael Ude* und *Prof. Lothar Viereck-Götte*.

...und ohne die Geduld, dem Optimismus und der Aufmunterung meiner Freunde und Familie, insbesondere meiner Frau Katja wäre die Arbeit sicher nicht entstanden...

Teil III

Anhang

Kapitel 9

Einige Ableitungen

9.1 Die H-Funktionen

Definition 1. *Die H-Funktionen mit dem Grad $(m, n, p, q) \in \mathbb{N}^4$ mit den Parametern $A_i \in \mathbb{R}_+ (i = 1, ..., p)$, $B_i \in \mathbb{R}_+ (i = 1, ..., q)$, $a_i \in \mathbb{C} (i = 1, ..., p)$ und $b_i \in \mathbb{C} (i = 1, ..., q)$ ist für $z \in \mathbb{C}$, $z \neq 0$ definiert durch das Kurvenintegral:*

$$H_{p,q}^{m,n}\left(z\middle|\begin{matrix}(a_1, A_1), ..., (a_p, A_p)\\(b_1, B_1), ..., (b_p, B_p)\end{matrix}\right) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\mathcal{L}} \vartheta(s) z^{-s} ds \tag{9.1}$$

wobei der Integrand gegeben ist durch

$$\vartheta(s) = \frac{\prod_{i=1}^{m}\Gamma(b_i + B_i s)\prod_{i=1}^{n}\Gamma(1 - a_i - A_i s)}{\prod_{i=n+1}^{p}\Gamma(a_i + A_i s)\prod_{i=m+1}^{q}\Gamma(1 - b_i - B_i s)}. \tag{9.2}$$

In Gleichung (9.2) ist $z^{-s} = \exp\{-s\log|z| - i\arg(z)\}$ und $\arg(z)$ ist nicht notwendig der Hauptwert. $\Gamma(x + 1) = x\Gamma(x)$ ist die Gamma-Funktion mit:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt, \qquad x \in (0, \infty). \tag{9.3}$$

Die natürlichen Zahlen m, n, q, p müssen folgende Bedingungen erfüllen:

$$0 \leq m \leq q, \qquad 0 \leq n \leq p, \tag{9.4}$$

und leere Produkte werden als eins interpretiert.

9.2 Das Quasi-Punkt-Defekt-Modell

Mikrofluktuationen der Dichte führen zu Mikrofluktuationen der Kohäsion. Bereiche mit geringerer Kohäsion bezeichnet man als Quasi-Punkt-Defekte (quasi point defects, QPD)(CAVAILLE ET AL. (1989), PEREZ ET AL. (1990), CAVAILLE ET AL. (1991), PEREZ ET AL. (1999), PELLETIER ET AL. (2000), GAUTHIER ET AL. (2000)). Im metastabilen Zustand ($T > T_g$) wird die Konzentration C_{QPD} der QPD bestimmt durch:

$$2QPD_0 \rightarrow QPD_+ + QPD_-(\Delta H_f, \Delta S_f, \Delta V) \tag{9.5}$$

mit $\Delta H_f, \Delta S_f, \Delta V$ als Fluktuation von Enthalpie, Entropie und Volumen, die mit der Bildung von QPD assoziiert sind. Im Gleichgewicht ist die Konzentration durch die Boltzmann-Statistik bestimmt:

$$C_{QPD} = \left(1 + \exp\left[\frac{\Delta H_f}{kT} - \frac{\Delta S_f}{kT}\right]\right)^{-1}. \tag{9.6}$$

In ungeordneten Materialien existiert eine Kopplung zwischen Atombewegungen. Betrachtet man einen thermisch aktivierten Sprung einer Struktureinheit mit einer mittleren Relaxationszeit τ_1, so werden sich angrenzende Struktureinheiten mit einer zeitabhängigen Relaxationszeit $\tau(t)$ umlagern:

$$\tau(t) = \tau_1 \left(\frac{t}{t_0}\right)^{1-b}, \tag{9.7}$$

wobei $t > \tau_1$. Diese korrelierten Umlagerungen werden durch eine Relaxationszeit τ_{Max} charakterisiert. Mit $\tau(t) = \tau_{Max}$ und $t_0 = \tau_{mol}$ für $t = \tau_{Max}$ ergibt sich:

$$\tau_{Max} = \left(\frac{\tau_1}{\tau_{mol}}\right)^{1-b}, \tag{9.8}$$

hierbei ist $0 < b < 1$ ein Kopplungsfaktor. Für $b = 1$ treten keine Kopplungseffekte auf und $\tau(t) = \tau_1$ und für $b = 0$ werden die Kopplungseffekte maximal. Ein ähnliches Modell wurde von NGAI (1979) sowie NGAI (1980) entwickelt. Folgende physikalische Bedeutung für die Relaxationszeit τ_1 und den Kopplungsparameter b werden vorgeschlagen: τ_1 ist die charakteristische β' Relaxationszeit und b ist eine Funktion des mikrostrukturellen Zustandes bestimmt durch C_{QPD}. Eine weitere Größe ist die räumliche Verteilung der molekularen Relaxationszeit τ_{mol}, wodurch eine räumliche Verteilung der C_{QPD} bzw. des Kopplungsfaktors b berücksichtigt wird und damit eine Verteilung von Maxwell-Relaxationszeiten (9.8) erfolgt.

Die Impulsresponse kann nun wie folgt berechnet werden: Wird das ungeordnete Material einem geringen Spannungsfeld ausgesetzt (lineare An- und Viskoelastizität) treten Umlagerungen in den ungeordneten Bereichen (QPD-Bereichen) auf, die zu einer Bildung von Scher-Mikrodomänen mit der charakteristischen Relaxationszeit τ_1 führen. Über Kopplungseffekte wachsen diese Domänen an. Der anelastische Anteil der Dehnung wird bestimmt durch das Anwachsen der Scher-Mikrodomänen und klingt mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ_a ab. Wird die Spannung eine kritische Zeitspanne, charakterisiert durch eine Relaxationszeit τ_b, gehalten, erhält man eine viskose Deformation. τ_a

und τ_b stehen in Beziehung zu einer einzigen Relaxationszeit τ_{mol}, die durch die Relaxationszeit der strukturellen Umlagerung festgelegt wird. Die Nachgiebigkeit (compliance) $J(t)$ ergibt sich zu:

$$J(t) = G_\infty^{-1}\left(1 + A\left(1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_r}\right)^b\right]\right) + A\left(\frac{t}{\tau_r}\right)\right) \tag{9.9}$$

mit A proportional zu C_{QPD} und dem unrelaxierten Schermodul G_∞. Über die Fouriertransformation der Nachgiebigkeit $J^\star(\omega)$ erhält man den komplexen Schermodul $G^\star(i\omega)J^\star(\omega) = 1$

$$G^\star(i\omega) = \frac{G_\infty}{1 + (i\omega\tau_\alpha)^{-b} + \delta(i\omega\tau_\alpha)^{-b'}}. \tag{9.10}$$

$0 \leq b, b' \leq 1$ sind Verteilungsparameter, $\delta \approx 1$ ist ein numerischer Faktor, mit $\delta = \frac{b'^{(b/b')}}{b} \cdot (AG_\infty)^{1-b/b'}$ (Perez et al. (1988)). Es zeigt sich, dass die makroskopischen Relaxationszeiten τ_r und τ_α vergleichbar sind mit der molekularen Relaxationszeit τ_{mol}. Die innere Reibung $Q^{-1} = \frac{G''}{G'}$ und die Relaxationszeitverteilung $H(\tau)$ ergeben sich zu:

$$Q^{-1} = \frac{\delta X_b^{\sin} + X_{b'}^{\sin}}{1 + \delta X_b^{\cos} + X_{b'}^{\cos}} \tag{9.11}$$

mit $X_y^\Omega = (\omega\tau)^{-y}\Omega(y\pi/2)$ und $y = [b, b']$ sowie $Z_y^\Omega = \tilde{\tau}^{-y}\Omega(y\pi)$ und $\tilde{\tau} = \frac{\tau}{\tau_{max}}$

$$\frac{H(\tau)}{G_\infty} = \frac{1}{\pi}\frac{\delta Z_b^{\sin} + Z_{b'}^{\sin}}{1 + \tilde{\tau}^{-2b'} + \delta^2\tilde{\tau}^{-2b} + 2\delta\tilde{\tau}^{-b-b'}\cos((b'-b)\pi) + 2\delta Z_b^{\cos} + 2\delta Z_{b'}^{\cos}} \tag{9.12}$$

Für $b' = 1$ erhält man

$$\frac{G'}{G_\infty} = \frac{1 + \delta X_b^{\cos}}{1 + (\omega\tau)^{-2} + \delta^2(\omega\tau)^{-2b} + 2\delta(\omega\tau)^{-b-1}\cos\left(\frac{(1-b)\pi}{2}\right) + 2\delta X_b^{\cos}} \tag{9.13}$$

$$\frac{G''}{G_\infty} = \frac{\delta X_b^{\sin} + (\omega\tau)^{-1}}{1 + (\omega\tau)^{-2} + \delta^2(\omega\tau)^{-2b} + 2\delta(\omega\tau)^{-b-1}\cos\left(\frac{(1-b)\pi}{2}\right) + 2\delta X_b^{\cos}} \tag{9.14}$$

$$Q^{-1} = \frac{\delta X_b^{\sin} + (\omega\tau)^{-y}}{1 + \delta X_b^{\cos}} \tag{9.15}$$

$$\frac{H(\tau)}{G_\infty} = \frac{1}{\pi}\frac{\delta Z_b^{\sin} + \tilde{\tau}^{-1}}{1 + \tilde{\tau}^{-2} + \delta^2\tilde{\tau}^{-2b} + 2\delta\tilde{\tau}^{-b-1}\cos((1-b)\pi) + 2\delta Z_b^{\cos}} \tag{9.16}$$

9.3 Algorithmus zur Berechnung der Viskosität nach Priven

Im weiteren wird am Beispiel des Systems $Alk_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2$ der prinzipielle Algorithmus zur Berechnung der Viskosität nach PRIVEN (2001) beschrieben . Im ersten Schritt werden einzelnen Fragmente festgelegt:

1. die brückenbildenden Fragmente:
   $[Si_{1/4}O_{1/2}]$,
   $[Al_{1/4}O_{1/2}]^{1/4-}$,
   $[Al_{1/4}O_{1/2}]^{1/4-}Alk^+$,
   $[Al_{1/4}O_{1/2}]^{1/4-}R^+_{1/2}$,
   $[Al_{1/4}O_{1/2}]^{1/4-}Al^+_{1/3}$ [1]

2. die nichtbrückenbildenden Fragmente:
   $[Si_{1/4}O]^-Alk^+$,
   $[Si_{1/4}O]^-R^+_{1/2}$,
   $[Al_{1/4}O]^{5/4-}Alk^+$,
   $[Al_{1/4}O]^{5/4-}R^+_{1/2}$

3. Überschussaluminium: $[Al_{1/3}O_{1/2}]$

Es wird angenommen, dass sich die Schmelze im Gleichgewicht (stabil oder metastabil) befindet. Damit können die mathematischen Methoden der Theorie des chemischen Gleichgewichtes benutzt werden, um die Konzentration der entsprechenden Fragmente zu bestimmen. Hierbei werden unter anderem so genannte „Pseudoreaktionen“ in Äquivalenz zu chemischen Reaktionen verwendet:

$$k_1M^{(1)} + k_2M^{(2)} \leftrightarrow k_3M^{(3)} + k_4M^{(4)}, \tag{9.17}$$

mit den Edukten/Produkten $M^{(i)}$ und den stöchiometrischen Koeffizienten k_i. Die Gleichgewichtskonstante K_{eq} ergibt sich entsprechend des Massenwirkungsgesetzes mit den Konzentrationen $[M^{(i)}]$ zu

$$K_{eq} = \frac{[M^{(3)}]^{k_3}[M^{(4)}]^{k_4}}{[M^{(1)}]^{k_1}[M^{(2)}]^{k_2}}. \tag{9.18}$$

Für unseren Fall ergeben sich folgende Reaktionen:

$$Si_{1/4}OR_{1/2} + (3/q)[Al^{(m)}_{1/3}O_{1/2}]_q \rightleftharpoons Si_{1/4}O_{1/2} + Al^{[IV]}_{1/4}O_{1/2}R_{1/2} + 3Al^{(IV)}_{1/4}O_{1/2}, \tag{9.19}$$

$$(4/q)[Al^{(m)}_{1/3}O_{1/2}]_q \rightleftharpoons Al^{[IV]}_{1/4}O_{1/2}R_{1/2} + 3Al^{(IV)}_{1/4}O_{1/2}, \tag{9.20}$$

$$Si_{1/4}OAlk + 3Al_{1/3}O_{1/2} \rightleftharpoons Si_{1/4}O_{1/2} + Al_{1/4}O_{1/2}Alk + 3Al_{1/4}O_{1/2} \tag{9.21}$$

und die Pseudoreaktion:

$$T_{1/4}OAlk + T_{1/4}OR_{1/2} \leftrightarrow AAlk + BR_{1/2} \tag{9.22}$$

[1] $[Al_{1/4}O_{1/2}]^{1/4-}Al^+_{1/3}$ entspricht Aluminium-Aluminat mit der Gruppe $Al[AlO_{4/2}]_3$.

mit $[T] = [Si] + [Al]$ und damit folgende Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{Al-R} = \frac{[Si_{1/4}OR_{1/2}][Al^{(m)}_{1/3}OR_{1/2}][Al^{(m)}_{1/3}O_{1/2}]^3}{[Si_{1/4}R_{1/2}]\left(1/q[Al^{(m)}_{1/3}R_{1/2}]\right)^{3/q}}, \tag{9.23}$$

$$K_{Al-Al} = \frac{[Al^{(IV)}_{1/4}O_{1/2}Al^{(m)}_{1/3}][Al^{(m)}_{1/3}O_{1/2}]^3}{\left(1/q[Al^{(m)}_{1/3}R_{1/2}]\right)^{4/q}}, \tag{9.24}$$

$$K_{Al-Alk} = \frac{[Si_{1/4}O_{1/2}][Al_{1/4}OAlk][Al_{1/4}O_{1/2}]^3}{[Si_{1/4}OAlk][Al_{1/4}O_{1/2}]^3}, \tag{9.25}$$

$$K_{Alk-R} = \frac{[AAlk][BR_{1/2}]}{[T_{1/4}OAlk][T_{1/4}OR_{1/4}]} \tag{9.26}$$

Alle Gleichgewichtskonstanten werden als temperaturunabhängig angenommen bis auf K_{Alk-R}. Die Gleichung zur Berechnung der Viskosität hat folgende Form:

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{\beta}{\log T - \log T_0}, \tag{9.27}$$

wobei die Konstanten $\log \eta_0$, β und $\log T_0$ abhängig sind von der Konzentration der strukturellen Fragmente, die über empirische Beziehungen hergestellt werden. Priven (1998) gibt den vollständigen Algorithmus und die entsprechenden Konstanten an.

9.4 Probencharakterisierung

Tabelle 9.1: Chemische Zusammensetzung (Masse%) aus SEM-Messungen sowie der Wassergehalt aus DEGAS-Messungen der verschiedenen vulkanischen Gläser. <dtl: Gehalt geringer als das Auflösungsvermögen, agpaitic index (mol%) $AI = \frac{K_2O+Na_2O}{Al_2O_3}$, aluminum saturation index $ASI = \frac{Al_2O_3}{K_2O+Na_2O+CaO}$, structure modifier (mol%) SM (3.165) nach GIORDANO (2002), excess oxides (mol%) $EO = SM - 0.5Fe_2O_{3t} - Al_2O_3$ nach GOTTSMANN ET AL. (2002).

	YEL	VUL	LIP	MIL	RAB	DYR	ATS	JAL	QUI
SiO_2	77.01	74.66	74.84	77.03	74.56	78.67	78.57	76.39	77.11
TiO_2	<dtl	<dtl	<dtl	0.22	<dtl	0.26	<dtl	<dtl	0.13
Al_2O_3	11.97	12.84	12.92	12.72	13.04	11.6	11.95	10.79	14.06
Fe_2O_{3t}	1.53	1.98	1.86	1.34	1.88	0.6	0.57	3.53	0.64
CaO	0.54	0.81	0.86	1.52	0.89	1.6	1.34	0.18	0.46
MgO	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl
MnO	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl	<dtl
Na_2O	3.11	3.29	3.87	3.05	4.04	0.7	2.31	3.94	2.55
K_2O	5.61	5.92	5.2	3.98	5.17	6.28	5.07	5.05	4.56
Total	99.77	99.5	99.88	99.86	99.94	99.71	99.81	99.88	99.51
AI^{-1}	1.07	1.08	1.08	1.36	1.06	1.46	1.29	0.92	1.55
ASI	0.99	0.96	0.95	1.05	0.94	1.07	1.02	0.88	1.42
NBO/T	0.0103	0.0197	0.0257	2E-4	0.0199	0.0037	0.005	0.023	0.409
EO	0.47	0.89	1.16	-0.17	0.9	-0.38	0.23	1.05	-1.97
H_2O [wt.%]	0.096	0.163	0.21	0.113	0.101	0.085	0.106	0.027	0.222

Tabelle 9.2: Chemische Zusammensetzung (Mol%) aus den Angaben von Abschnitt 4.

Glas	NCS	KCS	CCS	$Na_2Si_3O_7$	Di	Co	To	JeIIa
SiO_2	74	74	74	75	48,7	56	71,21	55,03
Al_2O_3	–	–	–	–	0,5	22,6	0,76	11,04
CaO	10	10	10	–	25,8	–	8,15	–
MgO	–	–	–	–	26,1	21,4	6,04	13,82
Cs_2O	–	–	16	–	–	–	–	–
Na_2O	16	–	–	25	–	–	12,93	3,82
K_2O	–	16	–	–	–	–	0,44	3,18
NBO/T	0,7027	0,7027	0,7027	0,66667	2,06841	0,02372	0,74	(0,2500)
EO	26	26	26	25	51,4	-1,2	26,8	22,9
SM	26	26	26	25	51,9	21,4	27,6	33,94
F^-	–	–	–	–	–	–	–	13,12

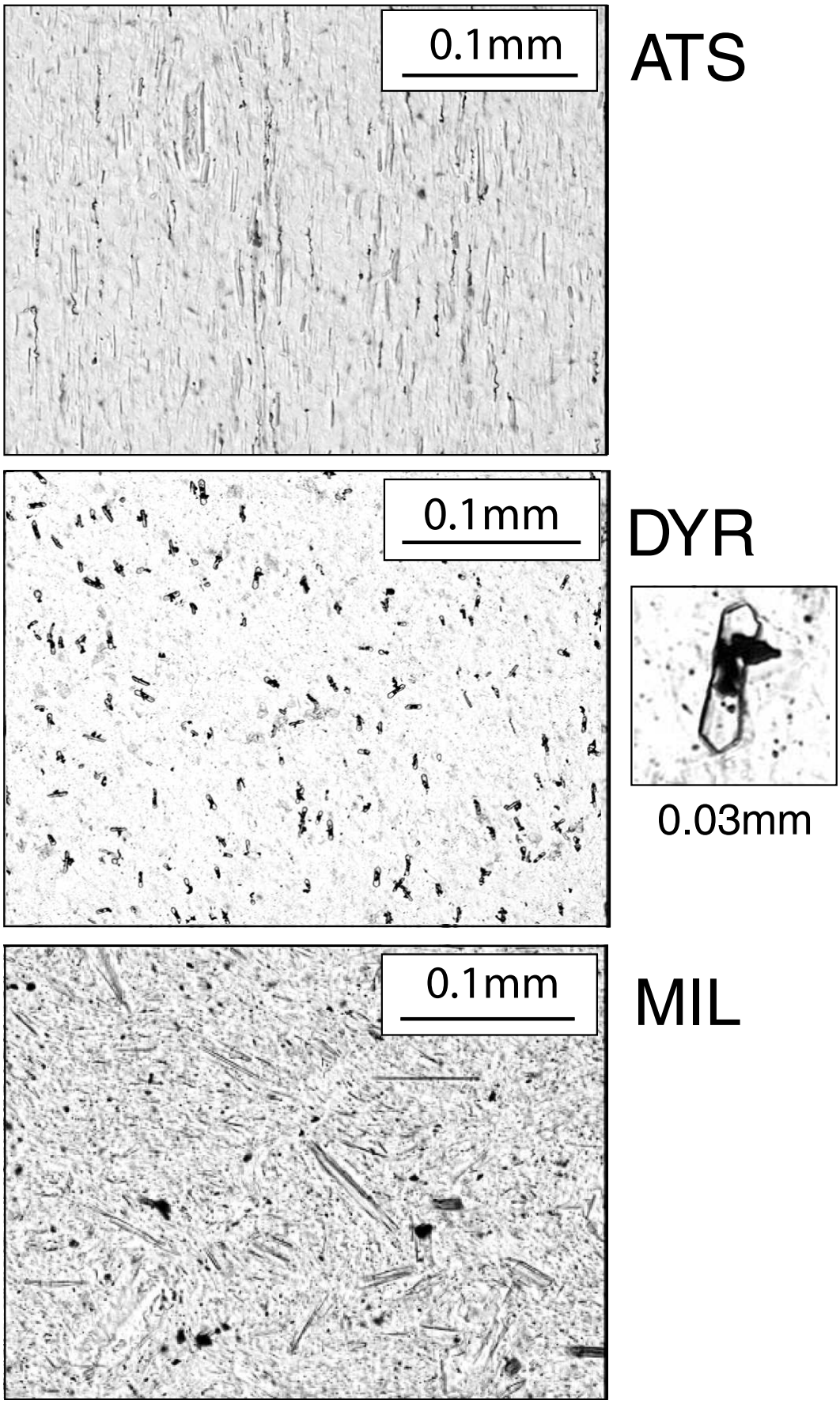


Abbildung 9.1: Repräsentative Dünnschliffaufnahmen eines Ausschnittes der Probenstäbchen nach der Messung für die untersuchten vulkanischen Gläser (zur Probenbeschreibung vgl. Abschnitt 4).

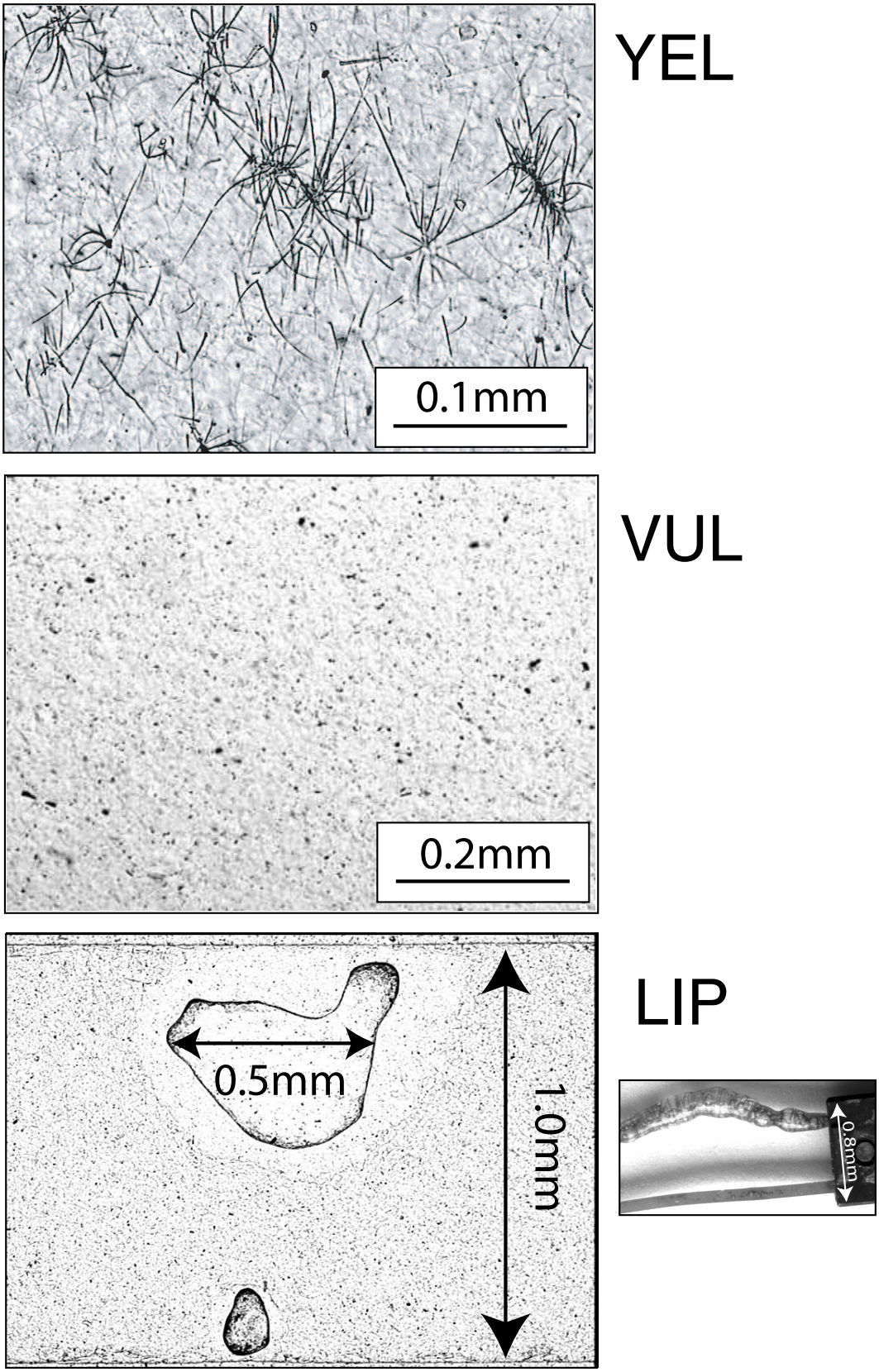


Abbildung 9.2: Repräsentative Dünnschliffaufnahmen eines Ausschnittes der Probenstäbchen nach der Messung für die untersuchten vulkanischen Gläser. Bei der *LIP*-Probe kann deutliche Blasenbildung beobachtet werden (zur Probenbeschreibung vgl. Abschnitt 4).

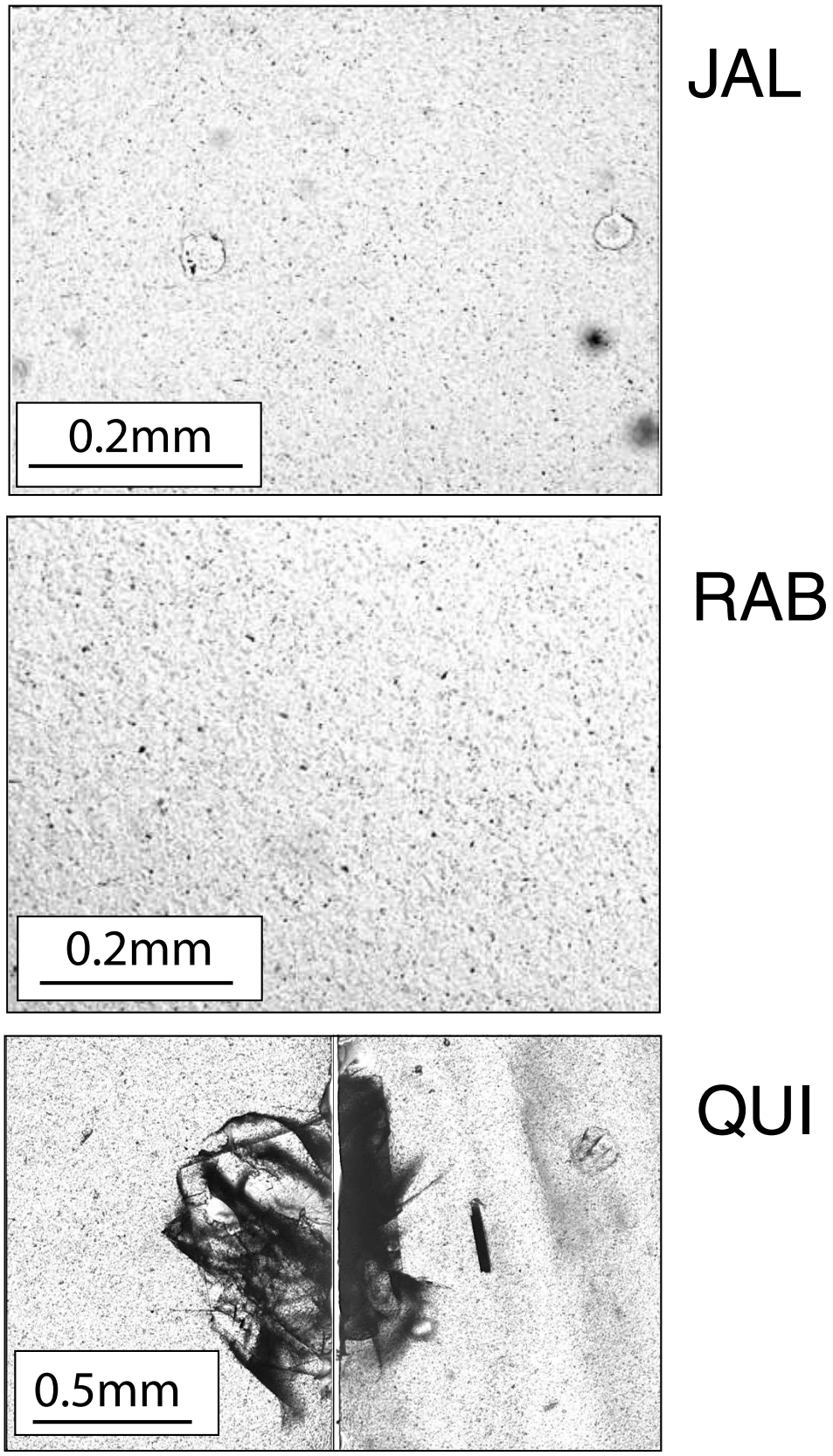


Abbildung 9.3: Repräsentative Dünnschliffaufnahmen der Probenstäbchen nach der Messung für die untersuchten vulkanischen Gläser (zur Probenbeschreibung vgl. Abschnitt 4).

9.4.1 Bestimmung des Wassergehaltes

Da die Bestimmung des Wassergehaltes natürlicher und synthetischer Gläser mit $DEGAS$ in den Geowissenschaften erstaunlicherweise eine relativ wenig genutzte Methode ist, werden im folgenden die wesentlichen Ergebnisse bei der Kalibration und Bestimmung der Wassergehaltes vorgestellt.

Der Wassergehalt c_w ist direkt proportional zur Fläche A_w unterhalb der Entgasungskurve und kann über die Kalibrationsgleichung

$$c_w = 10,78 \cdot 10^6 A_w \tag{9.28}$$

bestimmt werden (Abb. 9.4, LESCHIK ET AL. (2003)). Die Kalibration erfolgte für synthetische rhyolitische Gläser und einen Muskowit-Standard[2] vom Spittal, (Österreich)aus dem Vergleich von KFT und $DEGAS$-Messungen.

In Abb. 9.5 sind die Entgasungsspektren (m/z=18) der vulkanischen Gläser dargestellt. Die Wasserfreisetzung erfolgt durch Blasenbildung bei allen untersuchten Gläsern aus der Schmelze unterhalb einer Viskosität von ca. 10^7Pas.

Die Temperatur der Wasserfreisetzung ist abhängig vom Wassergehalt und der chemischen Zusammensetzung, was deutlich wird, wenn die beiden Obsidiane JAL und MIL verglichen werden. Das peralkaline JAL-Glas entgast ab einer Temperatur $T_{Start} \approx 970°C$, wohingegen bei der peraluminösen MIL-Probe bei $T_{Start} \approx 1060°C$ die Wasserfreisetzung beginnt. Der Unterschied zwischen den T_{Start} beträgt also ca. $100°C$. Die Wassergehalte der beiden Proben sind gering, wobei $c_{w,MIL} < c_{w,JAL}$. Für Obsidiane kann T_{Start} mit der Vorschrift von HESS (1996) mittels Gleichung (3.106):

$$T_{start} = \frac{B'(c_w)}{\log(\eta(T_{Start})) - \log(\eta_0(c_w))} + T_\infty(c_w) \tag{9.29}$$

abgeschätzt werden.

Hierbei zeigt sich, dass T_{Start} mit steigendem Wassergehalt fällt (Abb. 9.4 und 9.6). Die Verschiebung der T_{Start} bei Gläsern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung wird durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmt. In der Gegenüberstellung der T_{Start} mit den Maximatemperaturen[3] der mechanischen Spektren T_m(Abb. 9.7) wird deutlich, dass die Entgasung $\approx 200°C$ oberhalb des mechanischen Glasübergangs auftritt.

[2]Auf der Basis von über 80 Karl-Fischer-Titrations-Messungen (KFT) wurde der Wassergehalt des Muskowit-Standard mit (4.39+-0.12)Masse% bestimmt.

[3]Die Charakterisierung der mechanischen Spektren erfolgt in Abschnitt 5.3. Es ist also möglich, aus den Entgasungsspektren das Auftreten des mechanischen Glasüberganges abzuschätzen.

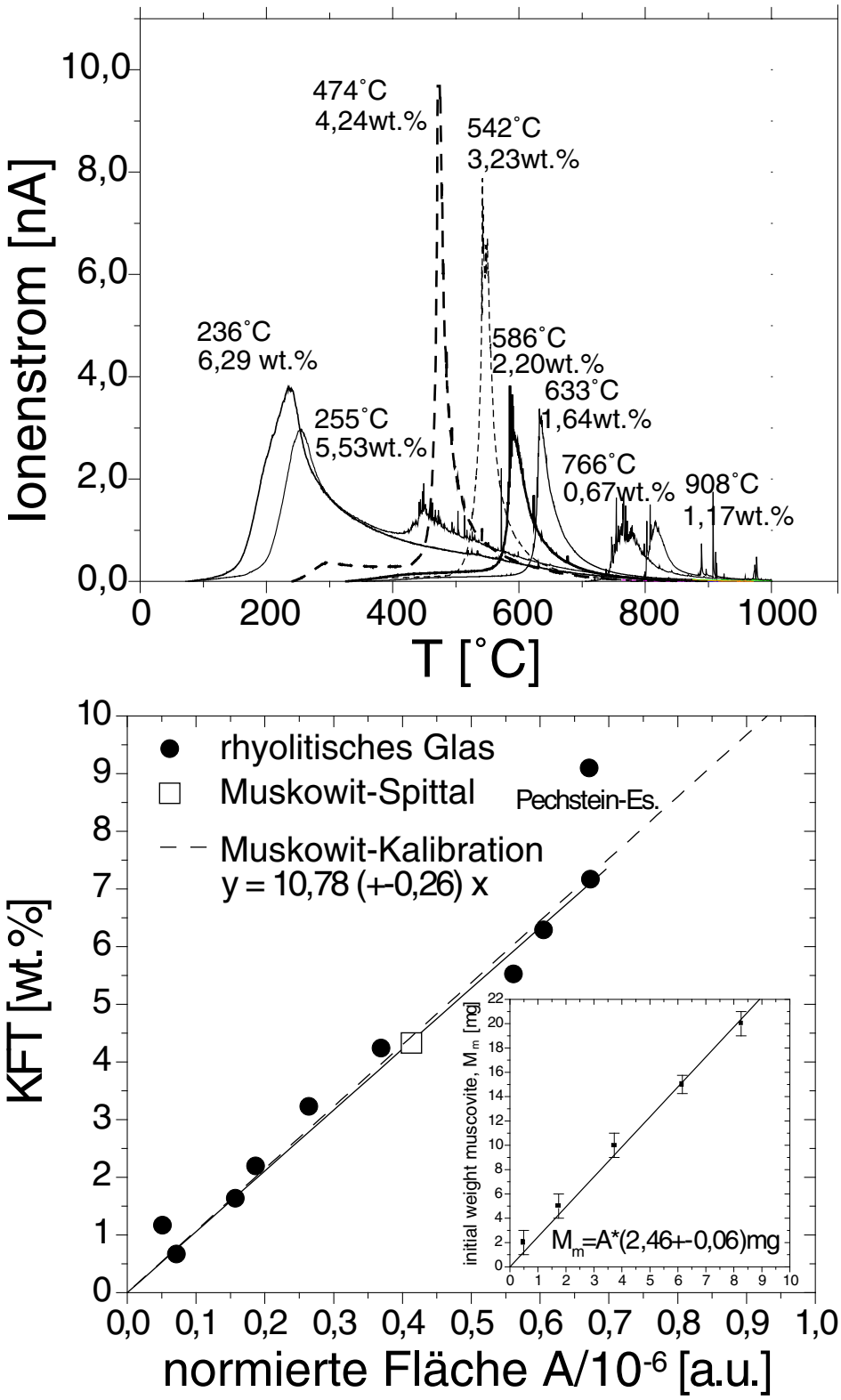


Abbildung 9.4: (oben) Entgasungsspektren von Wasser (m/z=18) für ein synthetisches rhyolitisches Glas unterschiedlicher Wassergehalte (Heizrate 10K/min) und (unten) Gegenüberstellung der Wassergehalte bestimmt mittels *KFT* und *DEGAS* (Leschik et al. (2003)).

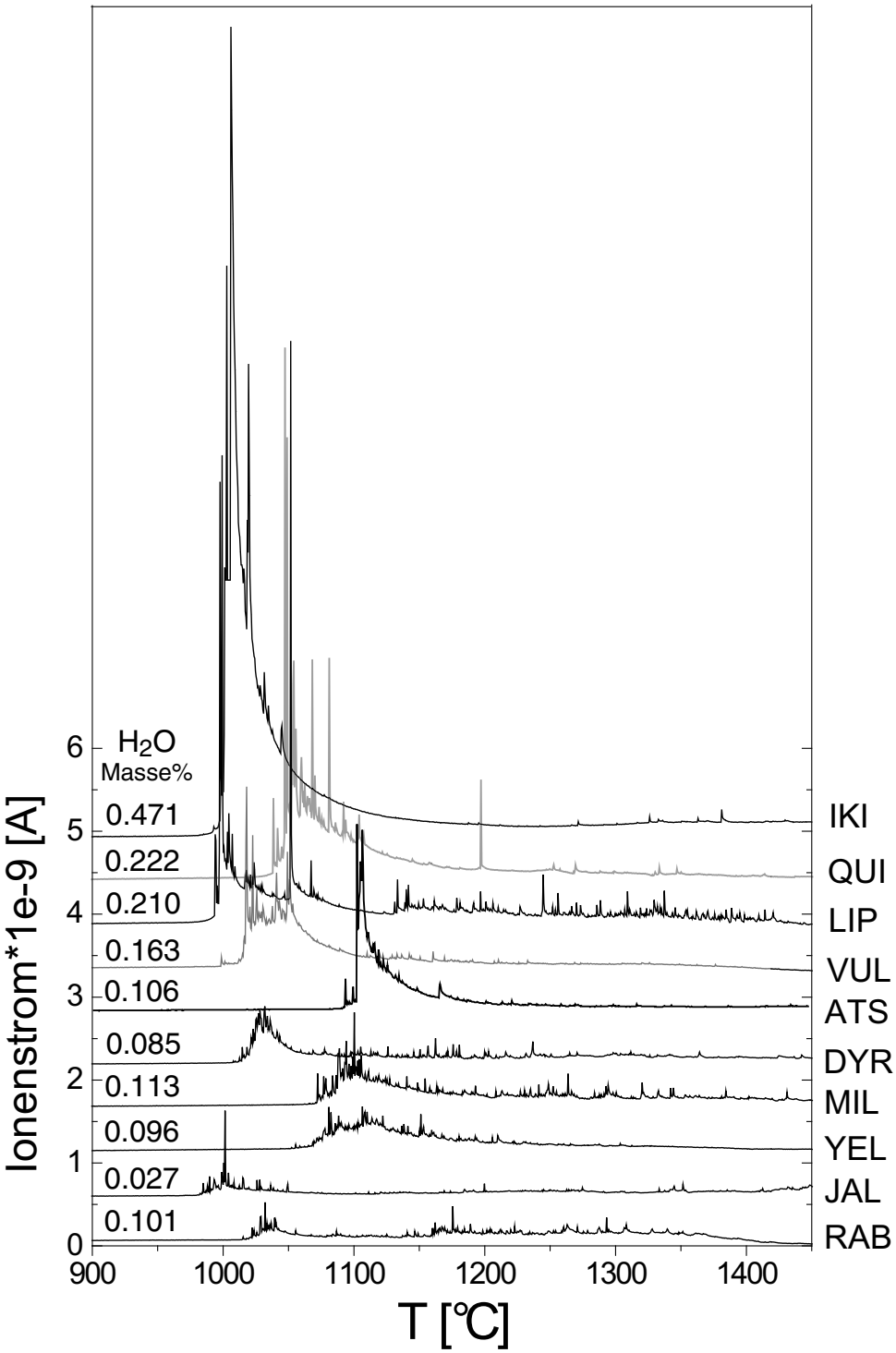


Abbildung 9.5: Entgasungsspektren von Wasser (m/z=18) für die untersuchten vulkanischen Gläser bezogen auf die entsprechende Einwaage. Zur besseren Übersicht sind die Spektren entlang der y-Achse verschoben. Die vollständigen Entgasungsspektren sind auf den folgenden Seiten zusammengestellt.

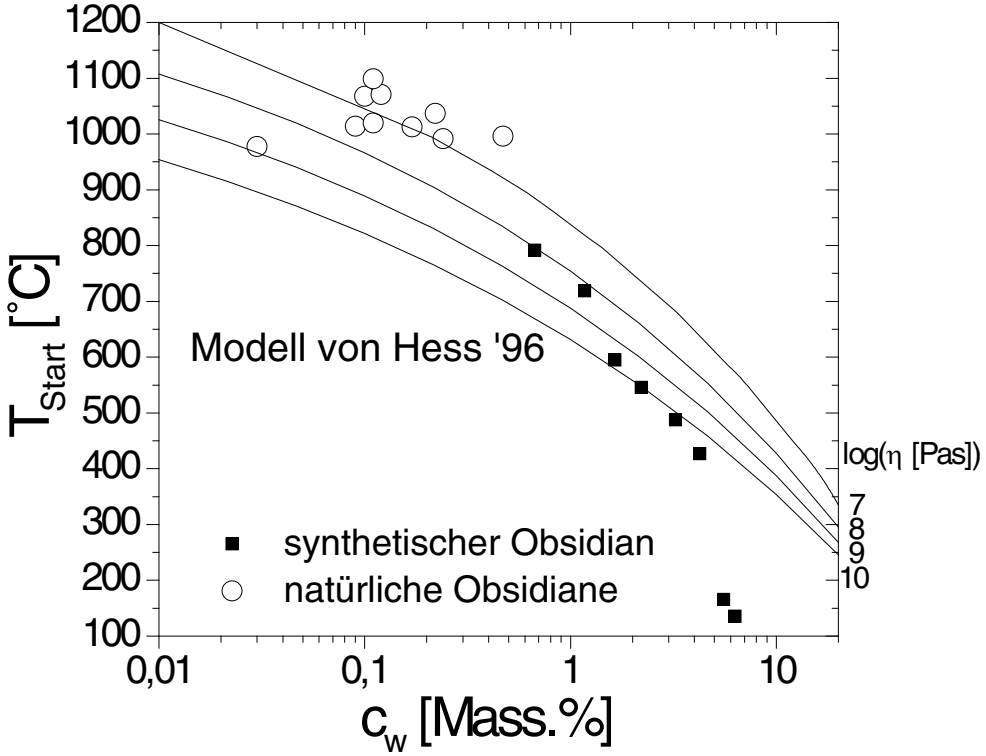


Abbildung 9.6: Temperatur des Begins der Wasserfreisetzung T_{Start} für die synthetischen Obsidiane aus Abb. 9.4 sowie die natürlichen Gläser aus Abb. 9.5. Die durchgezogenen Linien sind die nach Gleichung (9.29) für verschiedene Viskositäten berechnete Temperaturen.

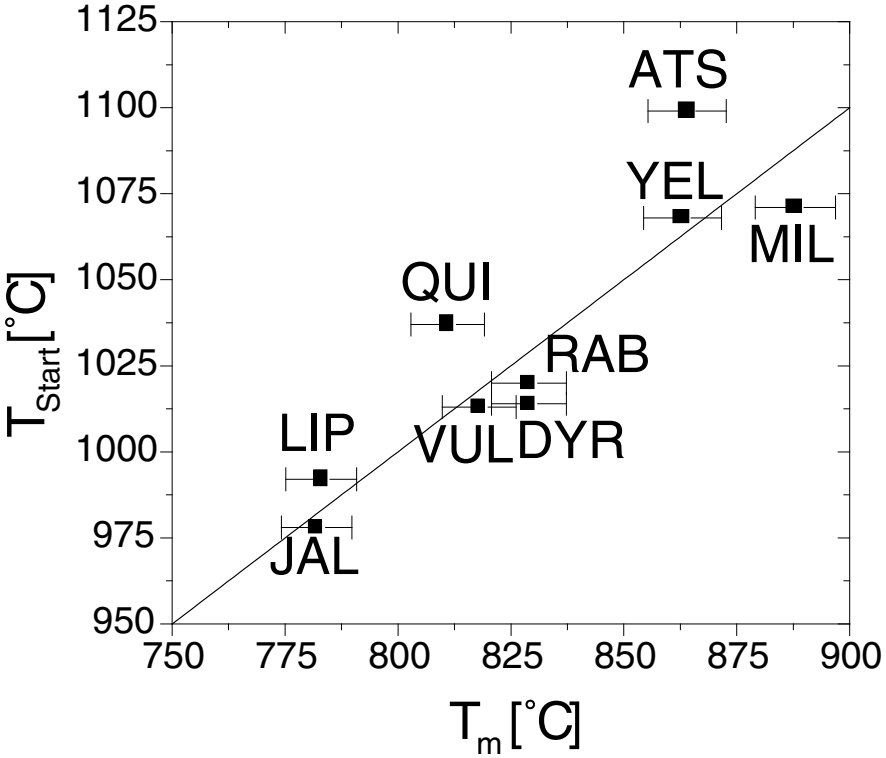
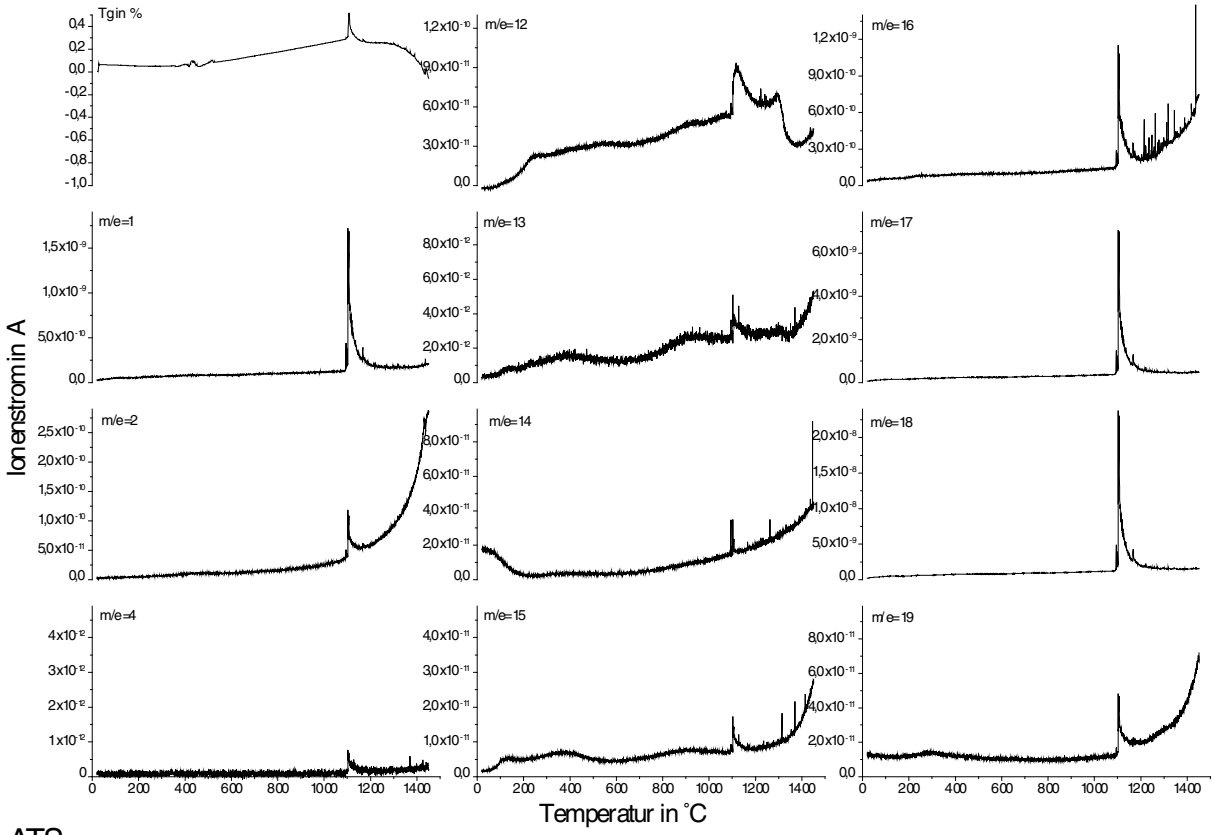


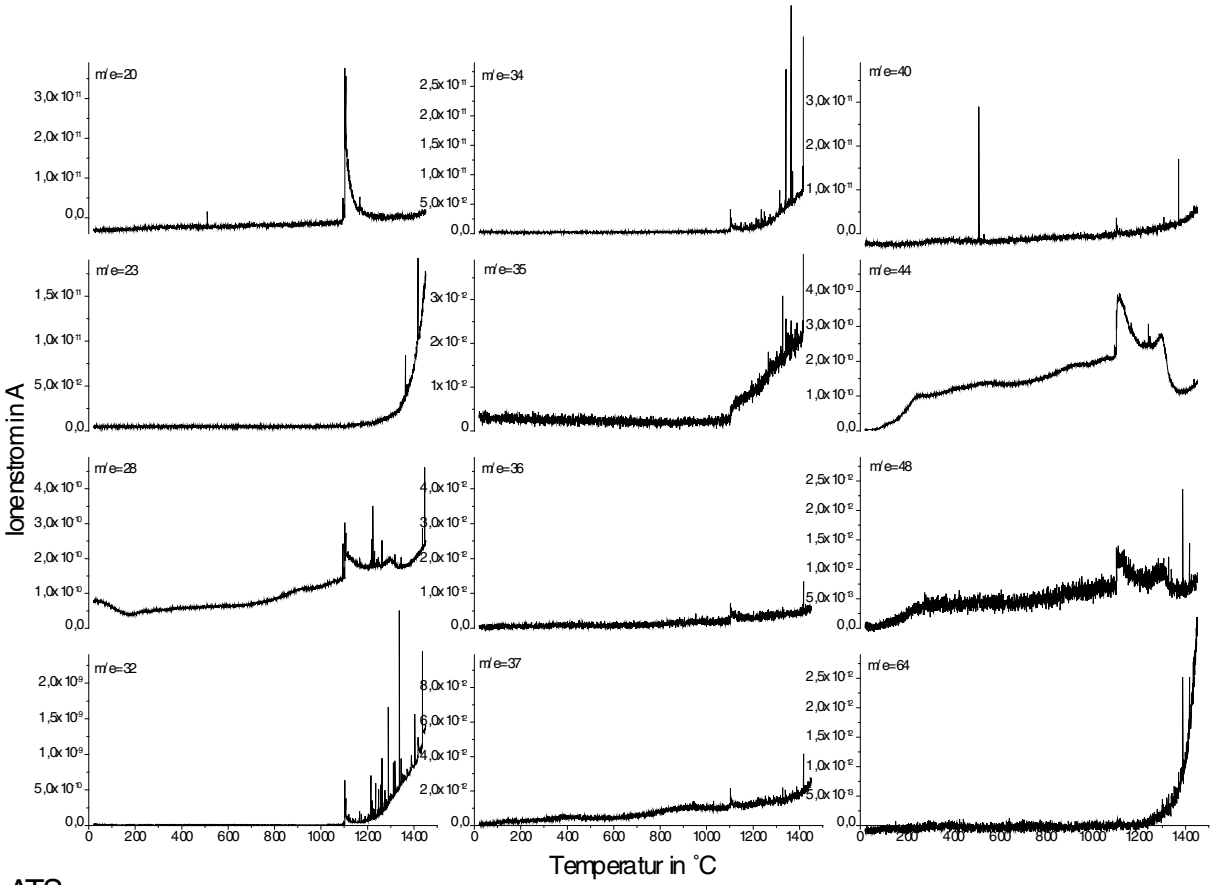
Abbildung 9.7: Temperatur des Maximums im Verlustmodul der mechanischen Spektren T_m (vgl. Abschnitt 5.3) gegen die Temperatur des Einsetzens der Wasserfreigabe aus der Schmelze T_{Start} für die untersuchten vulkanischen Gläser. Die durchgezogene Linie entspricht $T_{Start} = 200°C + T_m$.

Vollständige Entgasungsspektren der vulkanischen Gläser



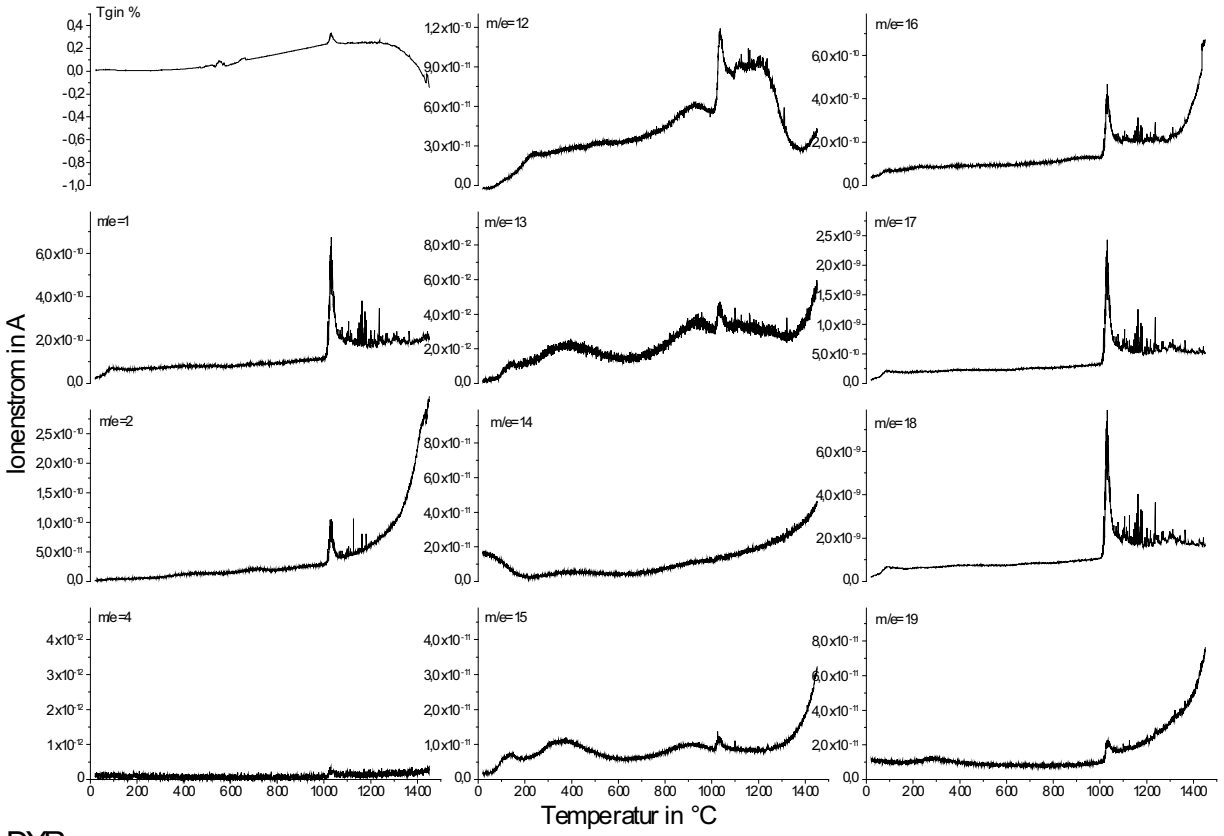
ATS

39,7 mg Tmax 1450°C, heating rate 10K/min (gem. am 21.09.2001, Netsch)



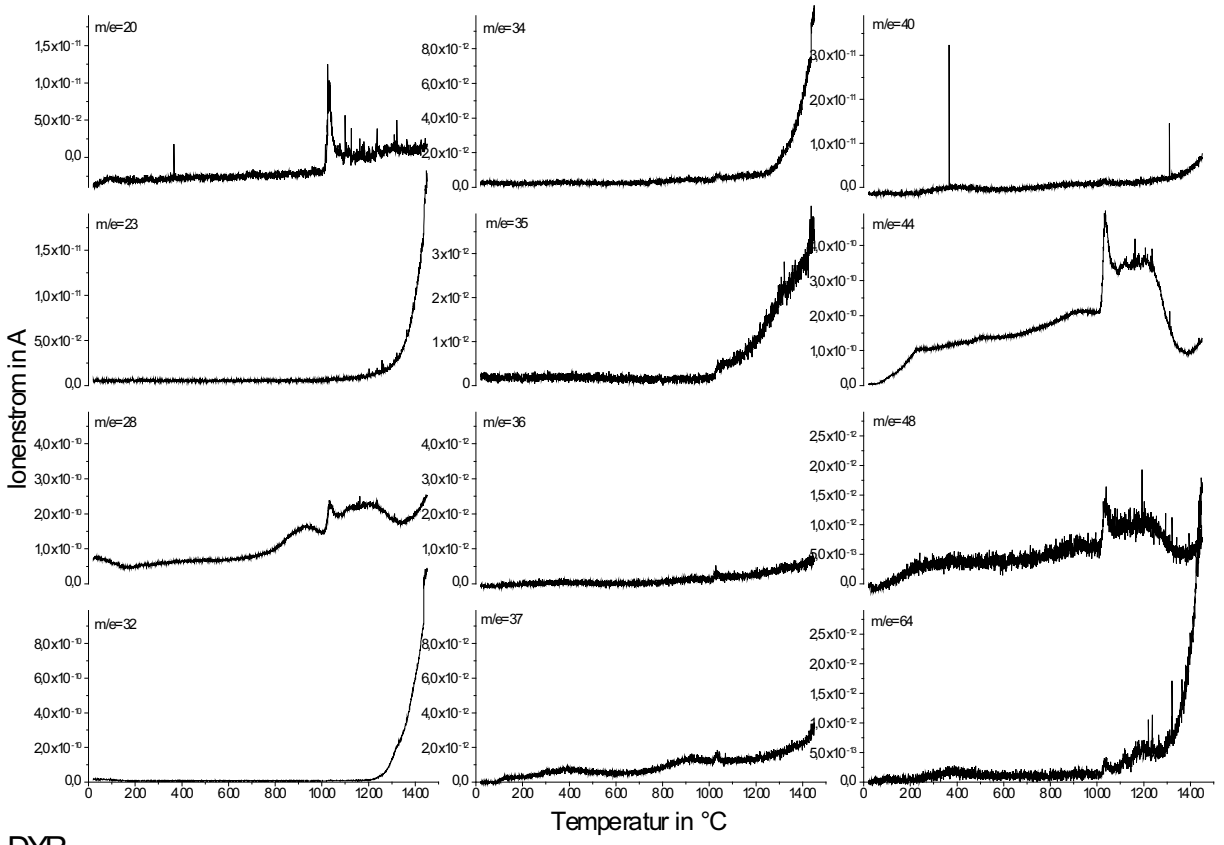
ATS

39,7 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min (gem am 21.09.2001, Netsch)



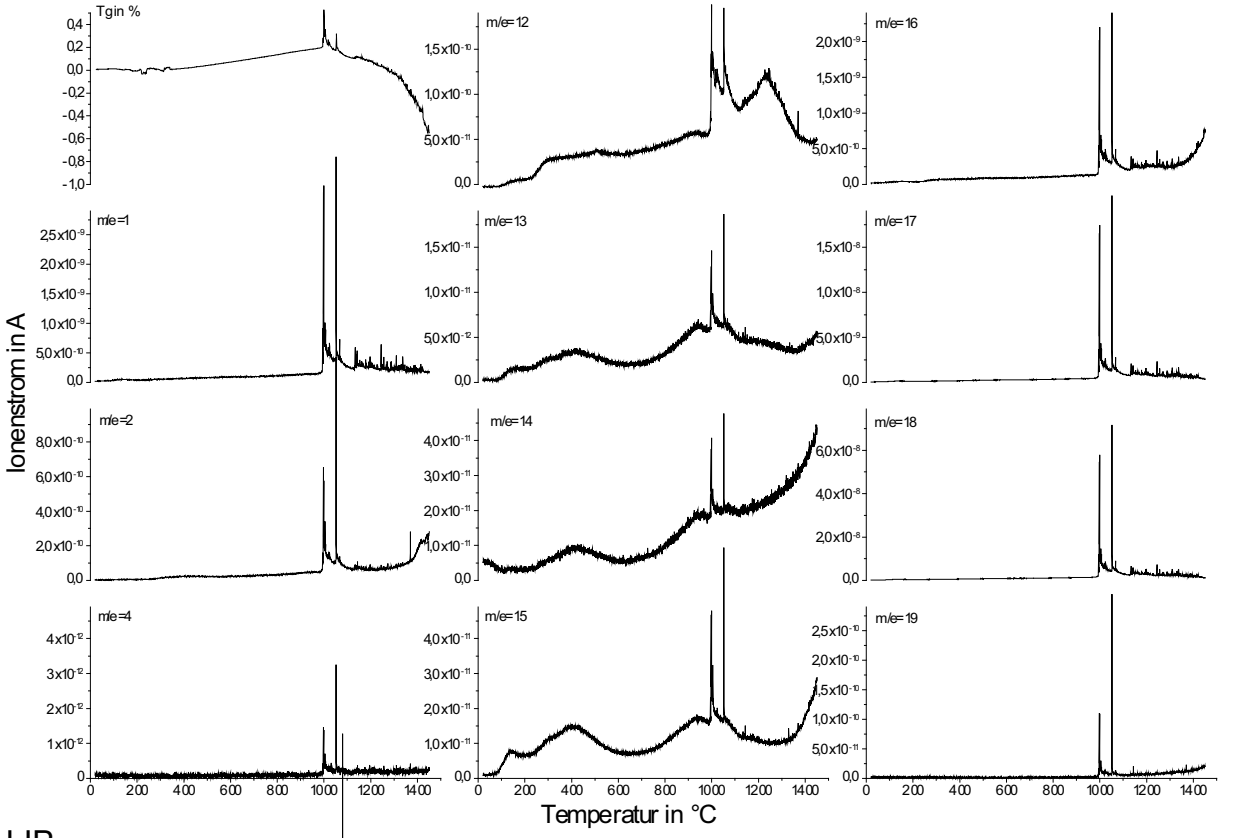
DYR

39,8 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min (gem. am 20.09.2001, Netsch)



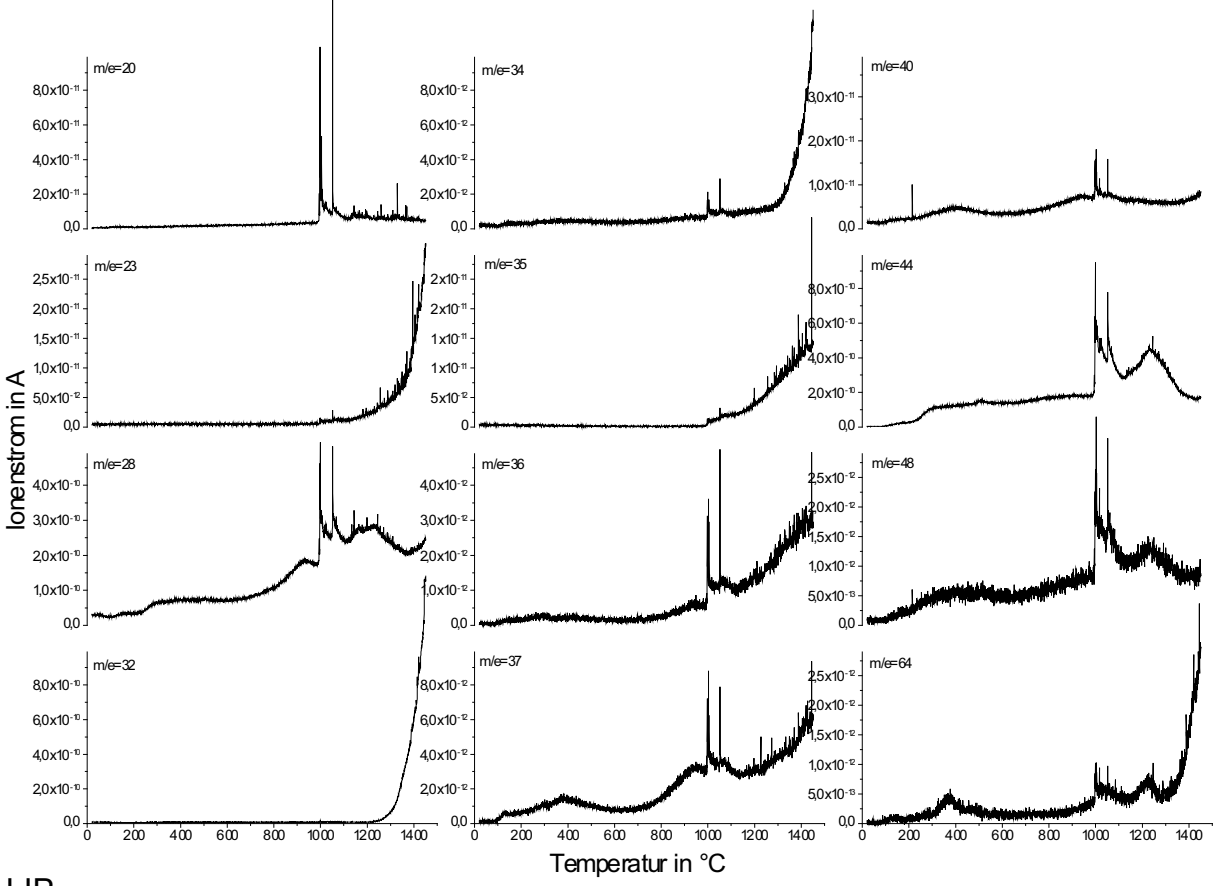
DYR

39,8 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min (gem am 20.09.2001, Netsch)



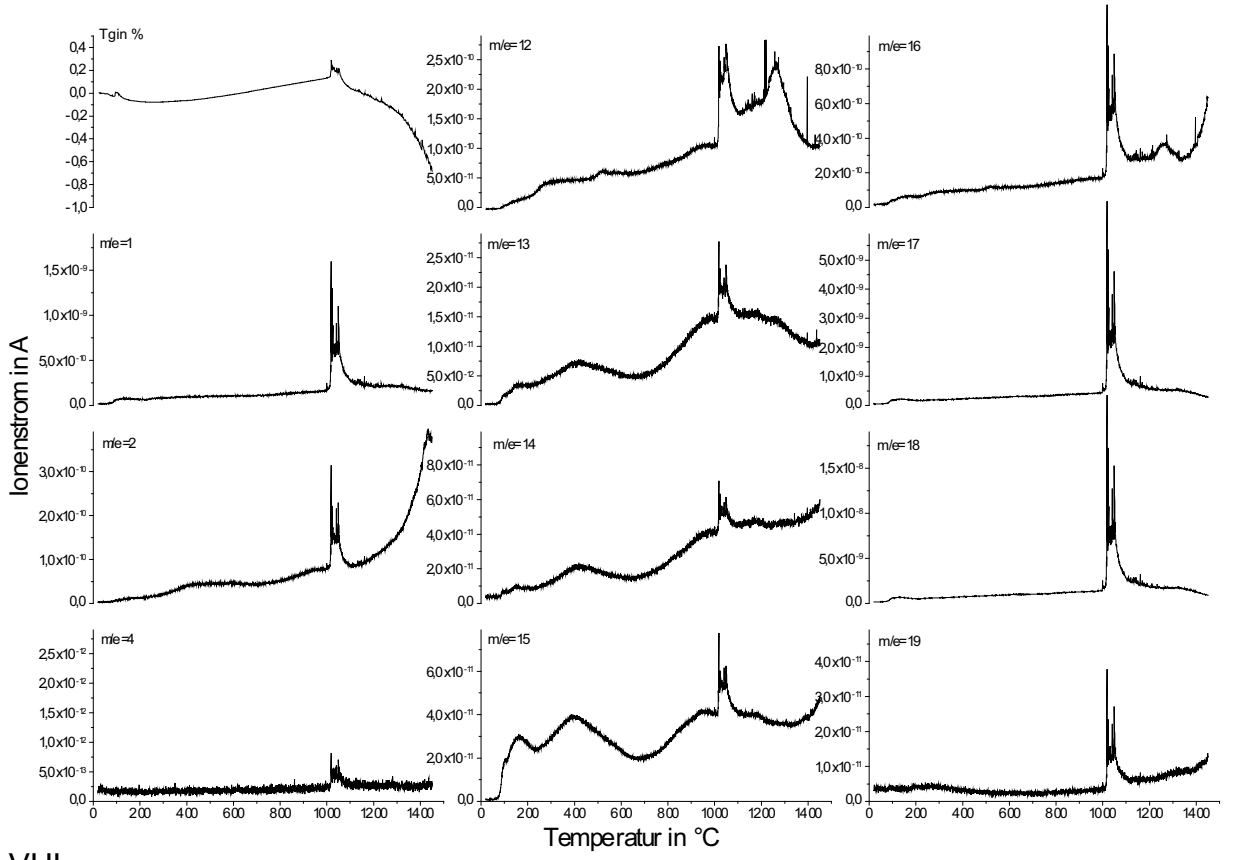
LIP

42,2 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min (gem. am 02.11.2001, Netsch)



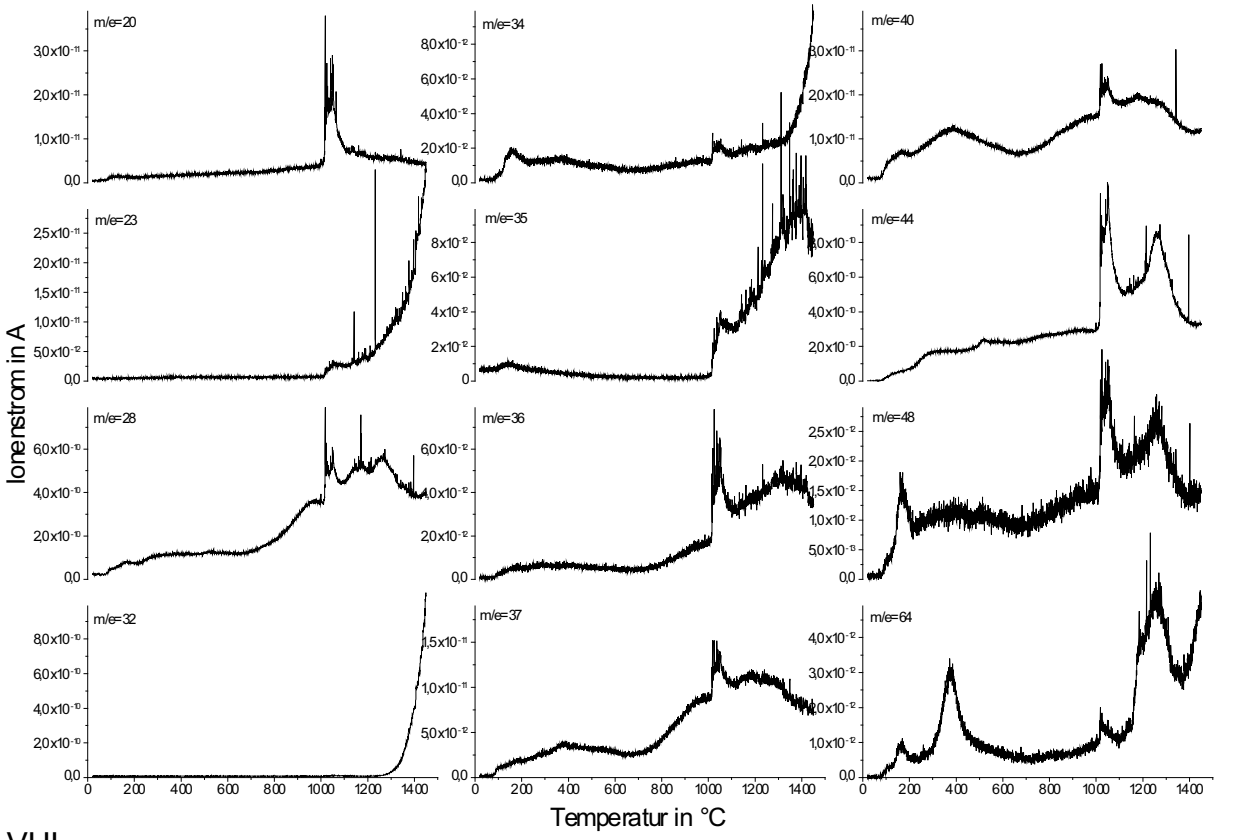
LIP

42,2 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min (gem. am 02.11.2001, Netsch)



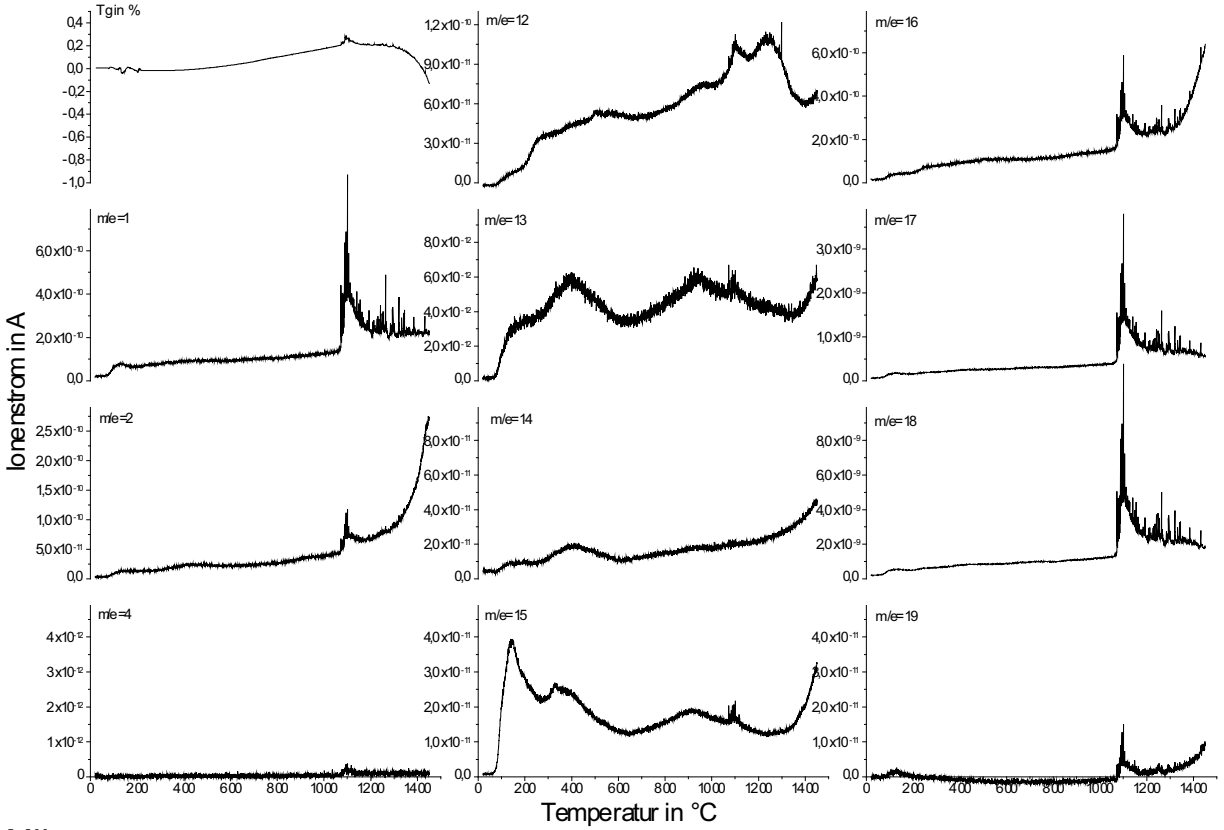
VUL

42,2 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem. am 05.11.2001, Netsch)



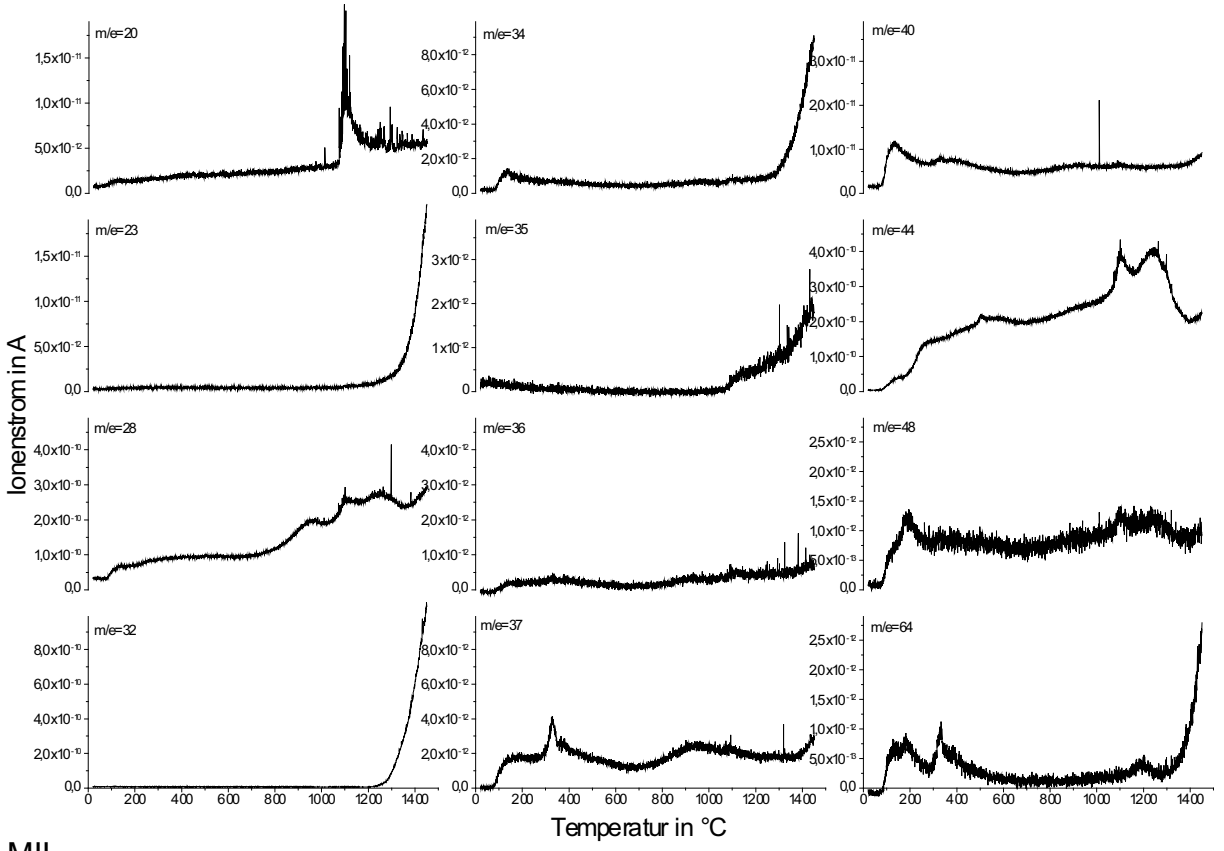
VUL

42,2 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem. am 05.11.2001, Netsch)



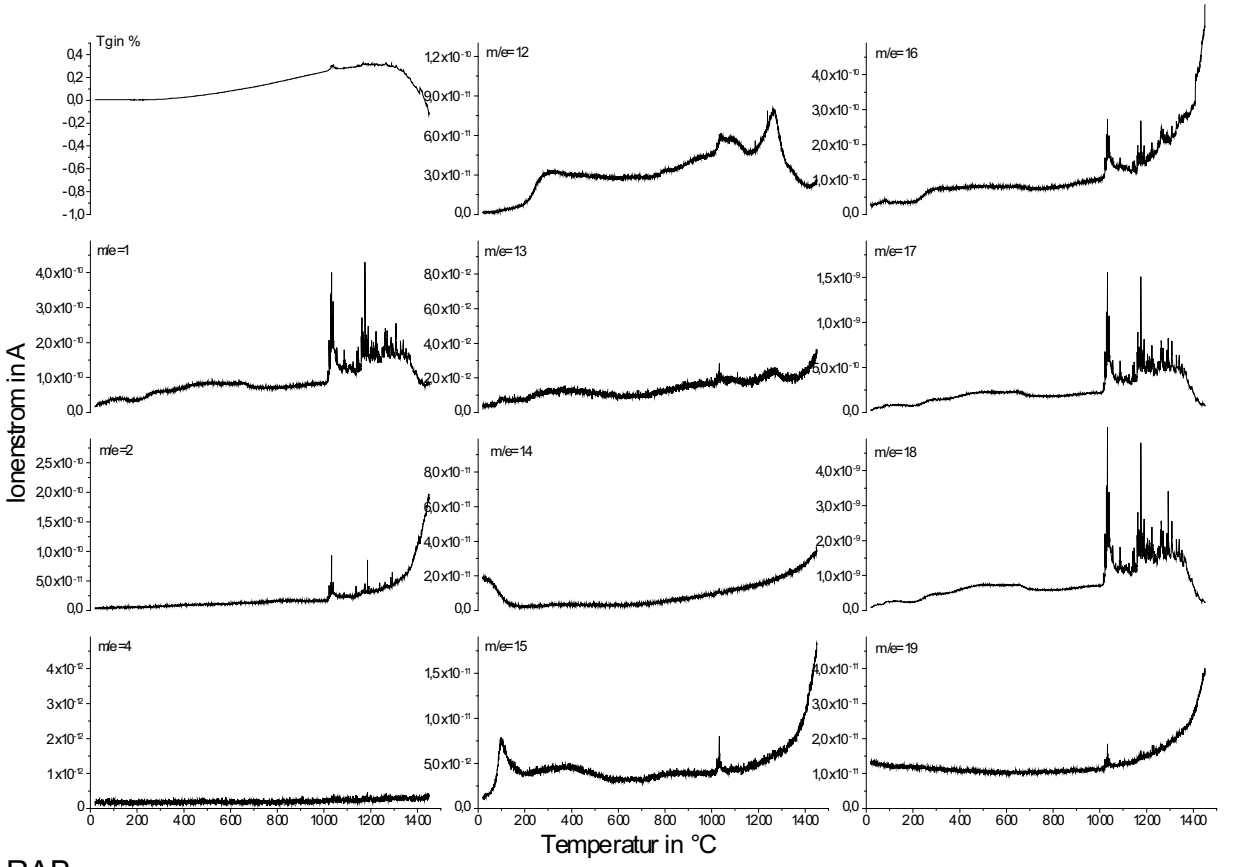
MIL

40,2 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem. am 16.10.2001, Netsch)



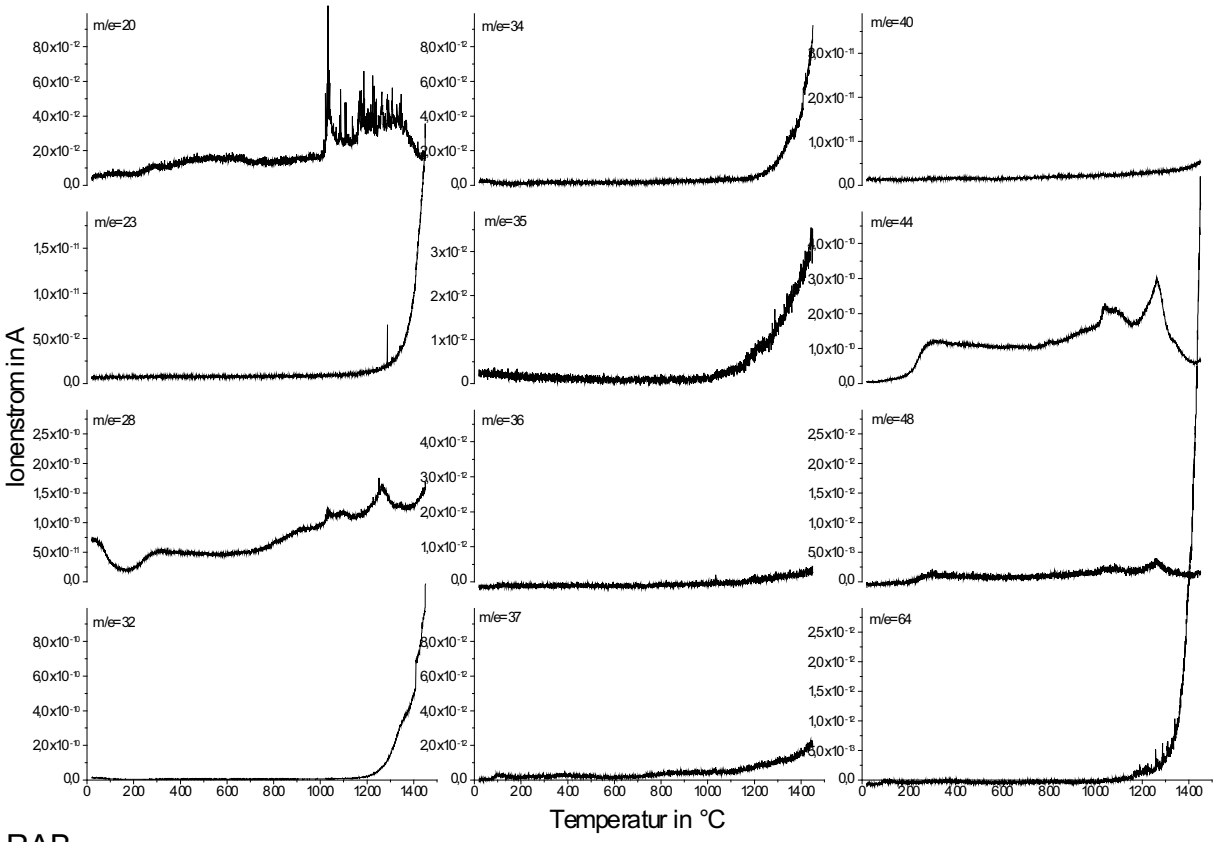
MIL

40,2 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem am 16.10.2001, Netsch)



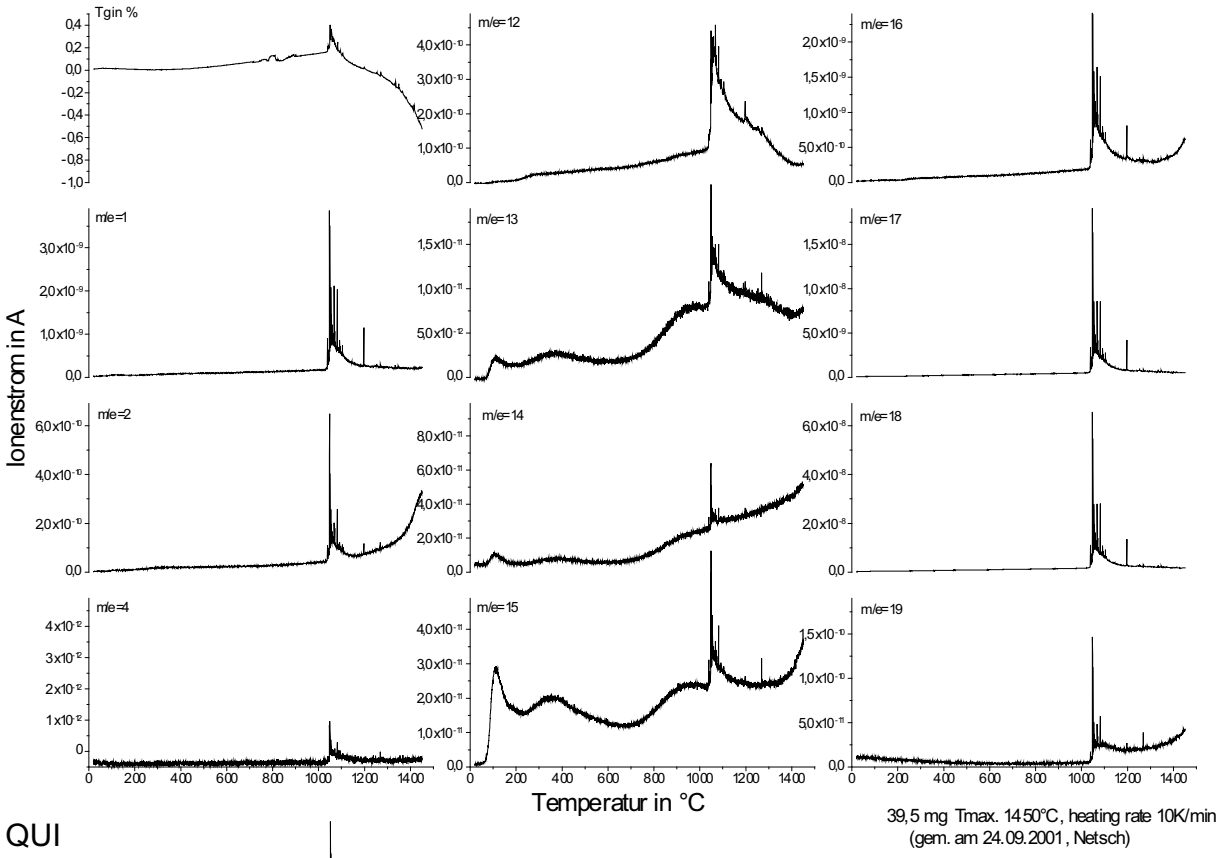
RAB

39,7 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min (gem. am 11.12.2001, Netsch)

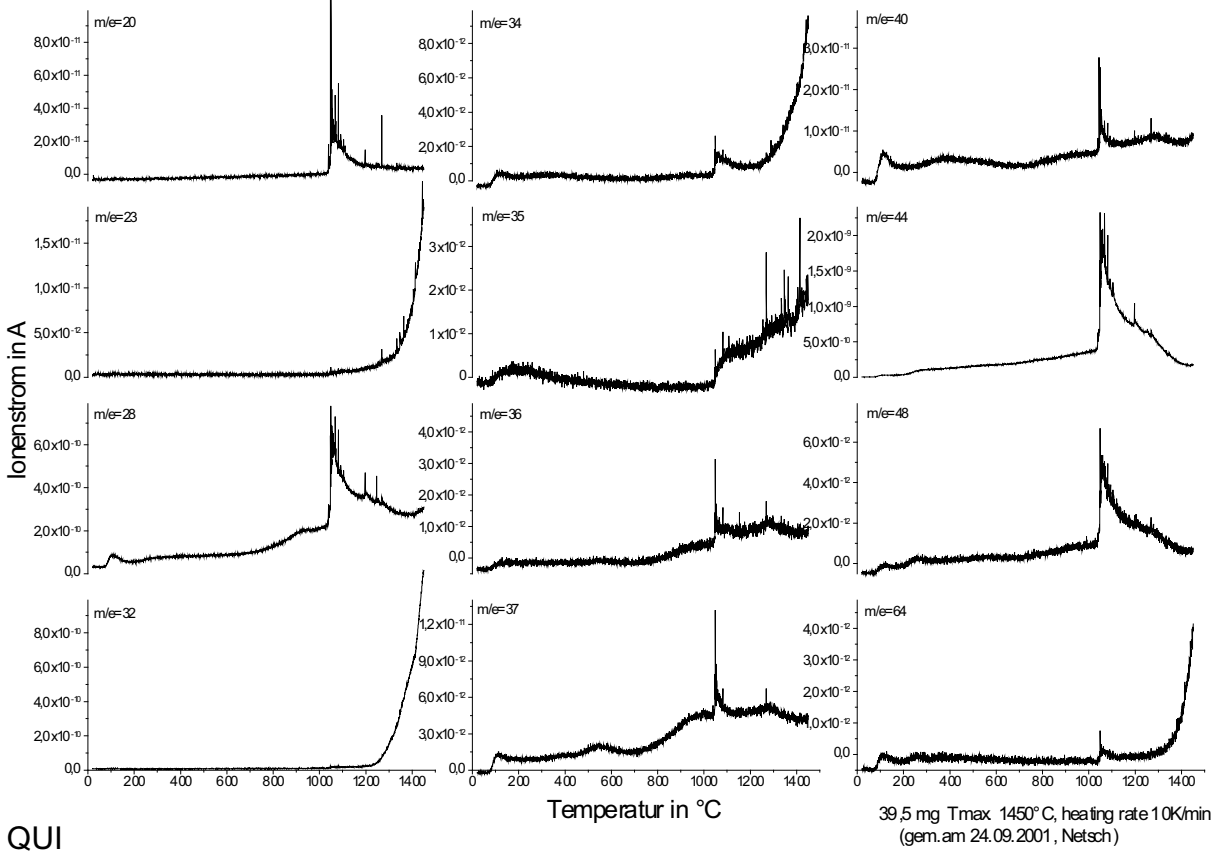


RAB

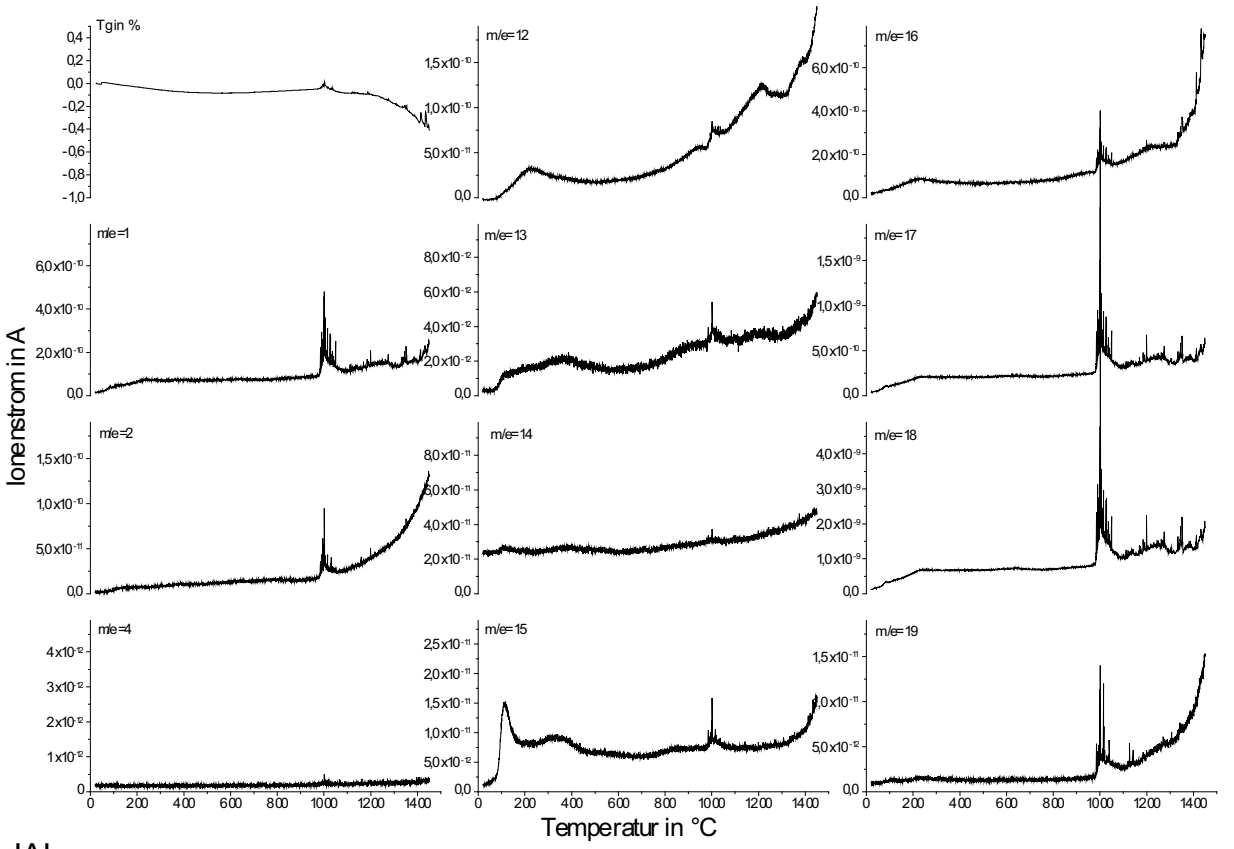
39,7 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min (gem. am 11.12.2001, Netsch)


Tgin %
m/e=12
m/e=16
m/e=1
m/e=13
m/e=17
m/e=2
m/e=14
m/e=18
m/e=4
m/e=15
m/e=19
Ionenstrom in A
Temperatur in °C
39,5 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min
(gem. am 24.09.2001, Netsch)

QUI

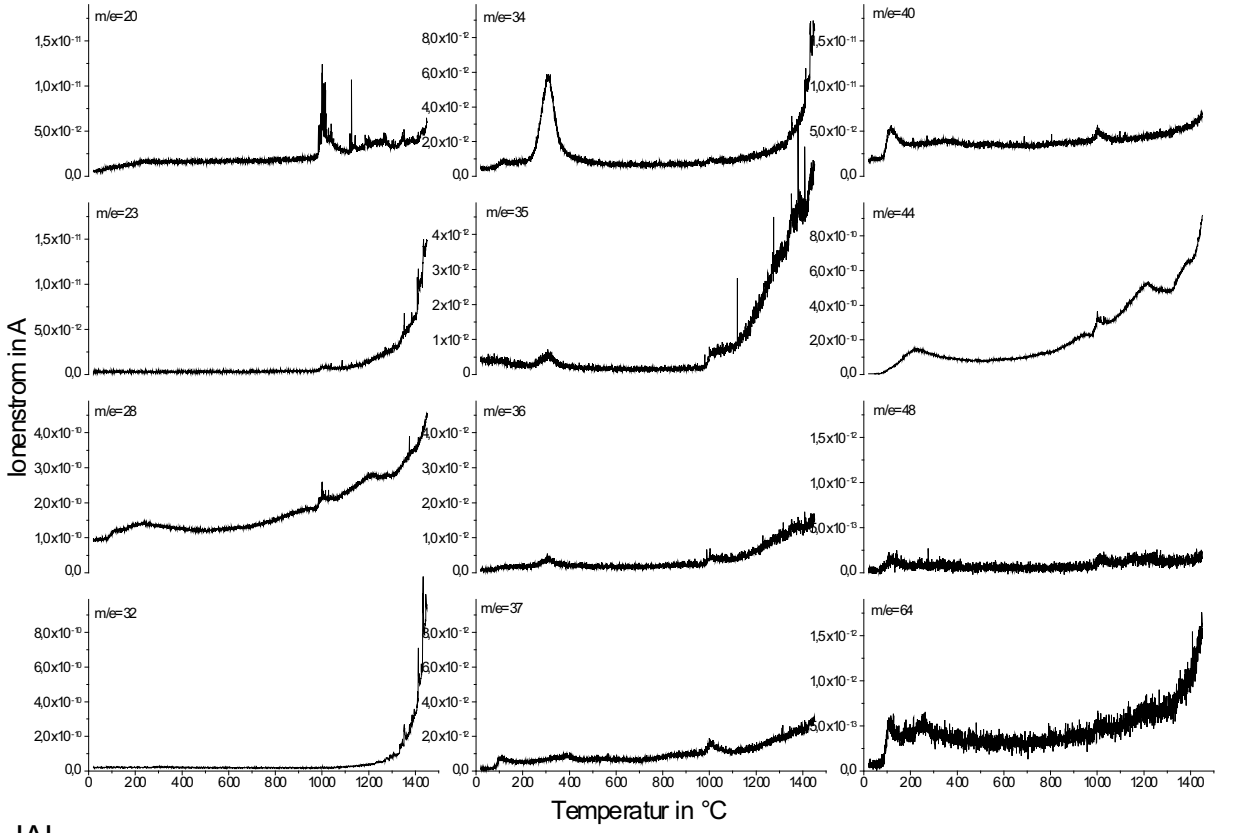

m/e=20
m/e=34
m/e=40
m/e=23
m/e=35
m/e=44
m/e=28
m/e=36
m/e=48
m/e=32
m/e=37
m/e=64
Ionenstrom in A
Temperatur in °C
39,5 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10K/min
(gem. am 24.09.2001, Netsch)

QUI



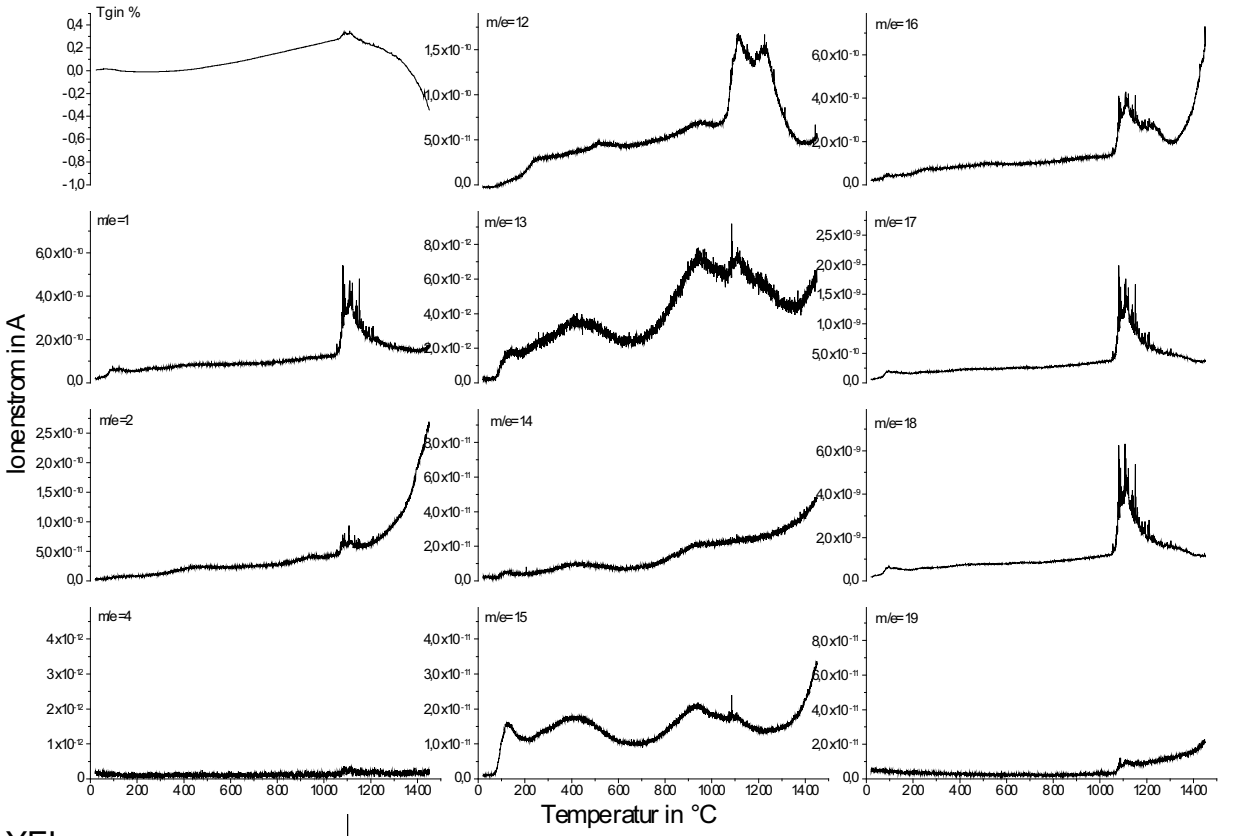
JAL

38,9 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem. am 14.05.2002, Netsch)



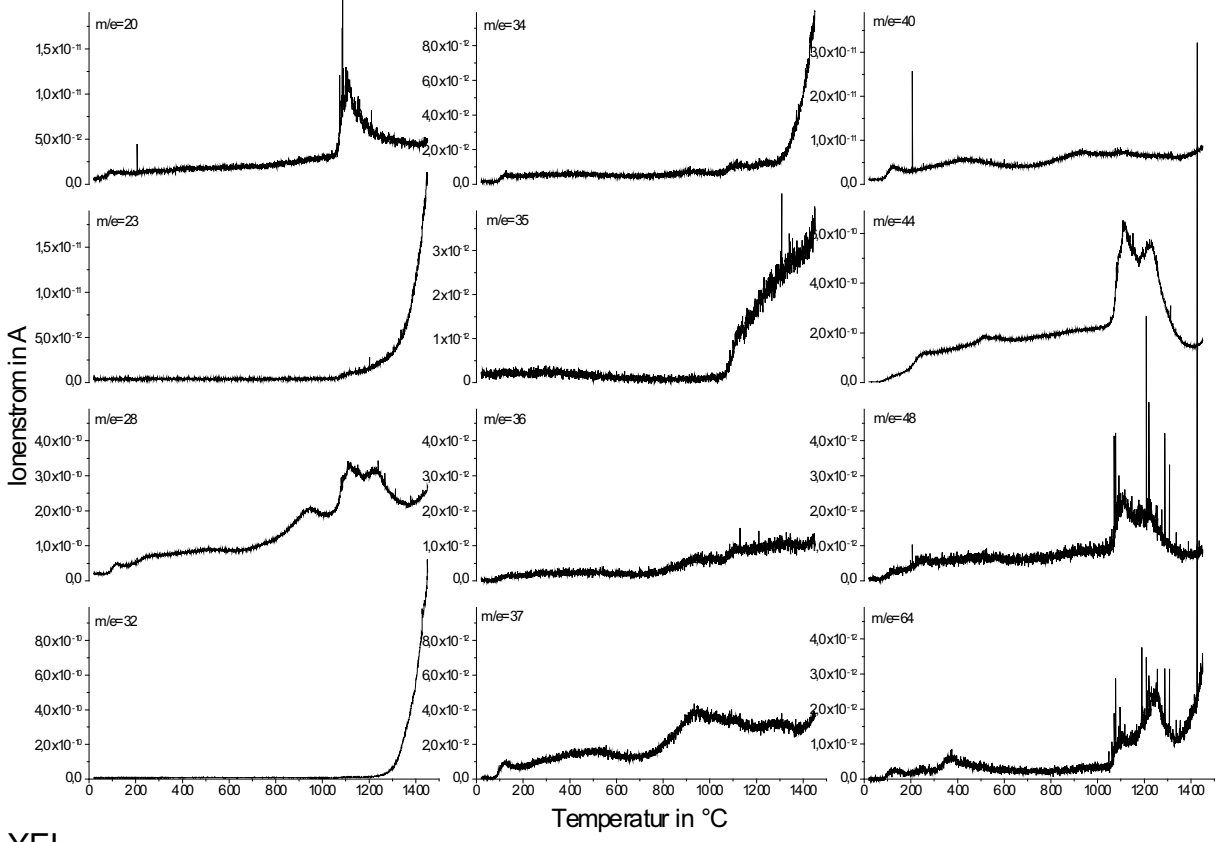
JAL

38,9 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem. am 14.05.2002, Netsch)



YEL

38,3 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem. am 15.10.2001, Netsch)



YEL

38,3 mg Tmax. 1450° C, heating rate 10 K/min (gem. am 15.10.2001, Netsch)

Kapitel 10

Fehlerbetrachtung

Da die Messungen mit der Biegependelapparatur den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellen, werden die auftretenden Fehler speziell zu den Biegependelexperimenten in Anlehnung an Bark-Zollmann (1994) ausführlich beschrieben. Die Fehlereinflüsse zu den zusätzlich benutzten Messmethoden werden in den entsprechenden Arbeiten: Heide (1982), Berckhemer et al. (1982b), Berckhemer et al. (1982a), Kampfmann (1984), Kampfmann und Berckhemer (1985), Webb (1992), Bagdassarov und Dingwell (1993), Bagdassarov (1999), Müller (2000), Müller et al. (2003), Stelzner (1992), Bach und Krause (1999), Pavicevic (2001) ausführlich diskutiert.

Messgrößen der Biegependelapparatur sind das logarithmische Dekrement ohne Probe Λ_P und des gekoppelten Systems Pendel- Probe Λ_{SP} mit $\Lambda = (1/n)\ln(A_0/A_n)$ (n Zahl der Pendelschwingungen; A_i, $i = 0, ..., n$ Amplitudenspitzenwerte), Periode der Schwingungsdauer ohne Probe t_P und mit Probe t_{SP}. Geometrische Größen sind das Direktionsmoment des Pendels D_P, Probenlänge l und Flächenträgheitsmoment I. Aus den Messgrößen Λ_P, Λ_{SP} sowie t_P, t_{SP} können durch Annahme bestimmter Materialgesetze die rheologischen Parameter der entsprechenden Modelle ermittelt werden.

10.1 Geometrische Größen

- Probenstäbchen: $u(a) = u(b/2) = \pm 10^{-3} mm$
- Probenlänge: $u(l) = \pm 0.1 mm$
- Flächenträgheitsmoment:

$$\frac{u(I)}{I} = \left(\left| \frac{2}{3} \left(\frac{b}{2} \right)^3 \cdot \frac{u(a)}{I} \right| + \left| a \frac{2}{9} \left(\frac{b}{2} \right)^2 \cdot \frac{u(b)}{I} \right| \right) = 0.7\% \tag{10.1}$$

- Direktionsmoment: Für einen bekannten E-Modul berechnet sich D_P nach Gleichung (5.3). Für 23 verschiedene Gläser mit definiertem E-Modul ergibt sich (Bark-Zollmann (2002)):
  $\frac{u(D_P)}{D_P} = 7\%$ aus der Standardabweichung und
  $\frac{u(D_P)}{D_P} \approx 1\%$ aus dem Fehler des Mittelwertes

- Schließlich ergibt sich für den Faktor $X = \frac{3}{2}\frac{D_P l}{I}$

$$\frac{u(X)}{X} = \frac{3}{2}\left(\left|\frac{u(I)}{I}\right| + \left|\frac{u(l)}{l}\right| + \left|\frac{u(D_P)}{D_P}\right|\right) = 3\% \tag{10.2}$$

10.2 Messgrößen

- Der Fehler in der Periodendauer setzt sich zusammen aus dem Einspannfehler (hier ist die größte Fehlerquelle im Bereich $T < T_g$) und dem Messfehler. Der Einspannfehler kann bei bekanntem E-Modul des untersuchten Glases bestimmt werden und beträgt $\approx 0.5\%$. Der Messfehler ergibt sich aus der Standardabweichung des Mittelwertes von 100 Messung je Temperatur.

- Der Fehler in Λ_S setzt sich zusammen aus dem Auflösungsvermögen des Pendels $\overline{\Lambda_P} = (1.05 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$, dem Einspannfehler von $\approx 1\%$ sowie dem Messfehler für die jeweilige Temperaturstufe aus je 100 Perioden $u(\Lambda_{SP})$.

$T < T_g$

- Periodendauer: $u(t_{SP}) = \pm 0.5ms$
- logarithmisches Dekrement: $u(\Lambda_{SP}) = \pm 10^{-5}$

$T > T_g$

- Periodendauer: $u(t_{SP}) = \pm 0.1ms$
- logarithmisches Dekrement: $u(\Lambda_{SP}) = \pm 10^{-5}$

10.3 Komplexer E-Modul

- Der absolute Größtfehler des Speichermodules ergibt sich zu

$$u(M') = \pm\left(\left|\left(\frac{t_P^2}{t_{SP}^2} - 1\right) \cdot u(X)\right| + \left|\frac{2t_P}{t_{SP}^2} X \cdot u(T_P)\right| + \left|\frac{2t_P^2}{t_{SP}^3} X \cdot u(T_{SP})\right|\right) \tag{10.3}$$

- Der absolute Größtfehler des Verlustmodules ergibt sich zu

$$u(M'') = \pm\left(|\Lambda_S \cdot u(X)| + |X \cdot u(\Lambda_S)|\right) \tag{10.4}$$

Größtfehlerabschätzung:

- $X = (927 \pm 31)GPa$
- $t_P = (1585.28 \pm 0.023)ms$, $t_{SP} = (1529.3 \pm 0.5)ms$
- $\Lambda_P = (1.05 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$, $\Lambda_{SP} = (3.3 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$

und damit ergibt sich aus (10.3) und (10.4):

$$\frac{u(M')}{M'} = \begin{cases} T < T_g & 4.3\% \\ T > T_g & 3.5\% \end{cases} \tag{10.5}$$

$$\frac{u(M'')}{M''} = 6.4\%. \tag{10.6}$$

10.4 Anpassung des GMM

Bei der Anpassung des GMM werden die entsprechenden Fehler unter Verwendung eines Levenberg-Marquardt Algorithmus ermittelt. Für einen typischen Obsidian ergeben sich die folgenden Fehler:

Parameter	α-Prozess [%]	relativer Fehler β'-Prozess [%]	β-Prozess [%]
$E_{a,i}$	$5-10$	$20-30$	$20-30$
$\tau_{0,i}$	<10	$20-30$	$20-30$
$M_{i,1}/X_i$	<5	$20-30$	$20-30$
X_i	<20	$30-50$	$30-50$
β_i	$5-15$	$30-50$	$30-50$

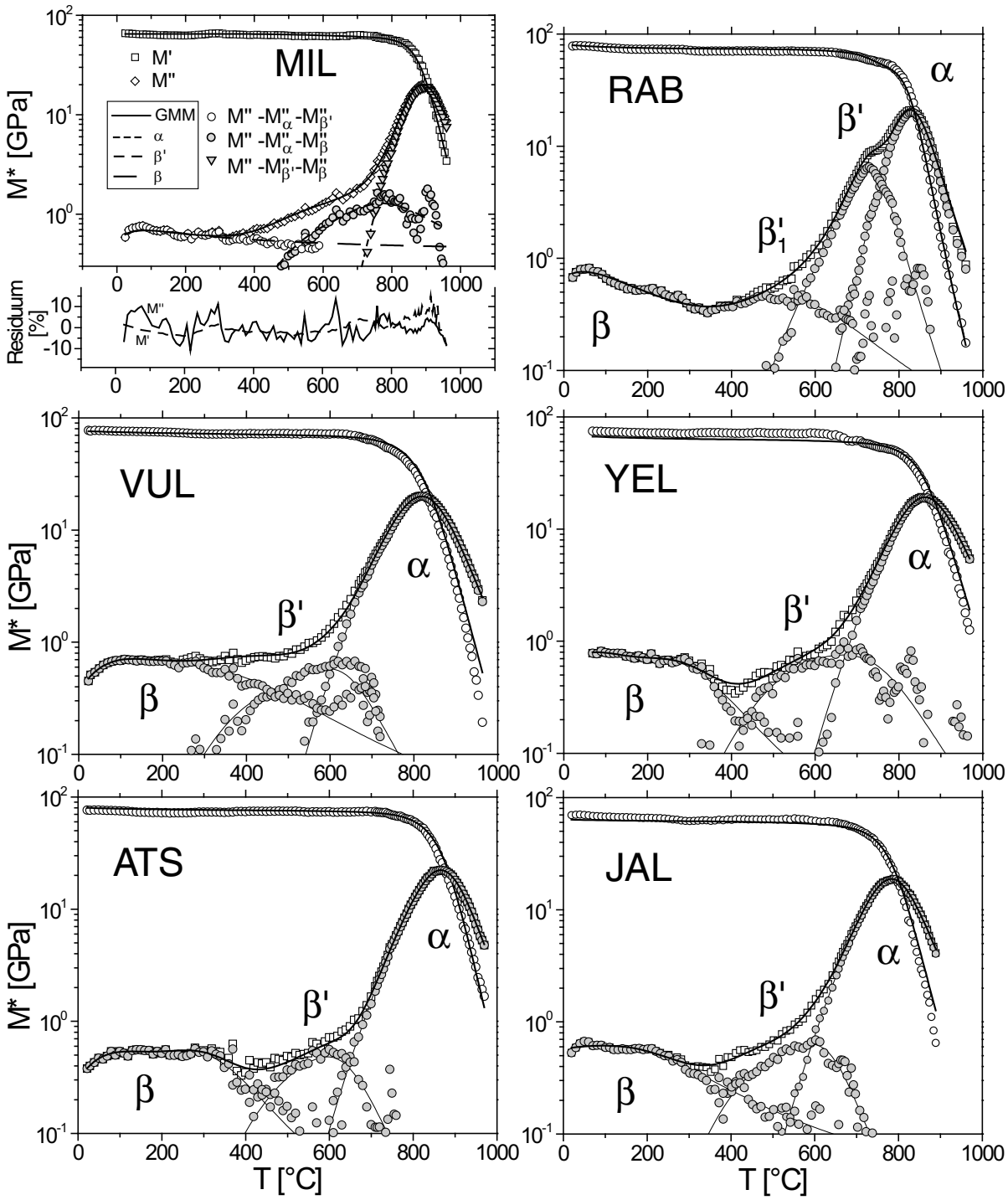


Abbildung 10.1: Temperaturabhängigkeit des Speicher- M' und Verlustmodules M'' mit der Anpassung des GMM nach Gleichung (5.30) und den entsprechenden Relaxationsprozessen α, β',und β.

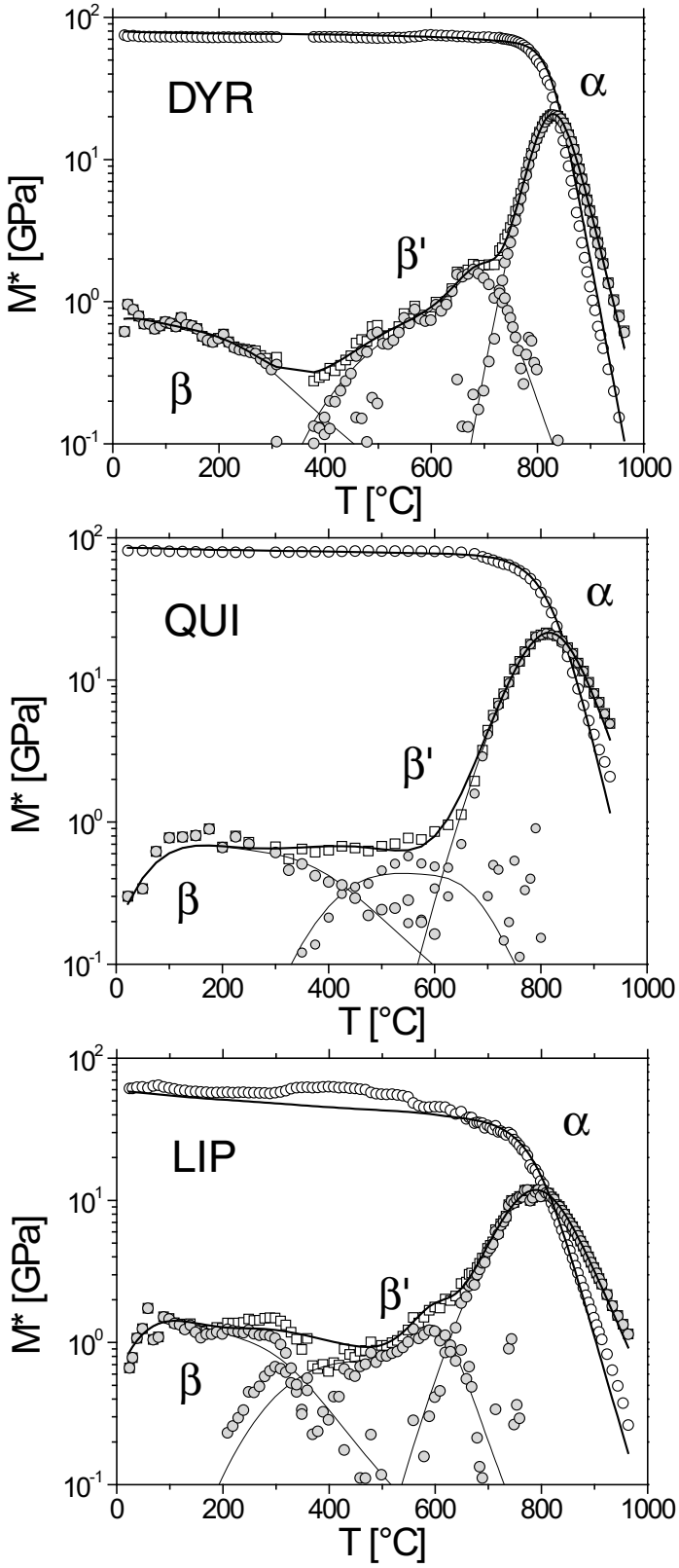


Abbildung 10.2: Temperaturabhängigkeit des Speicher- M' und Verlustmodules M'' mit der Anpassung des GMM nach Gleichung (5.30) und den entsprechenden Relaxationsprozessen α, β',und β..

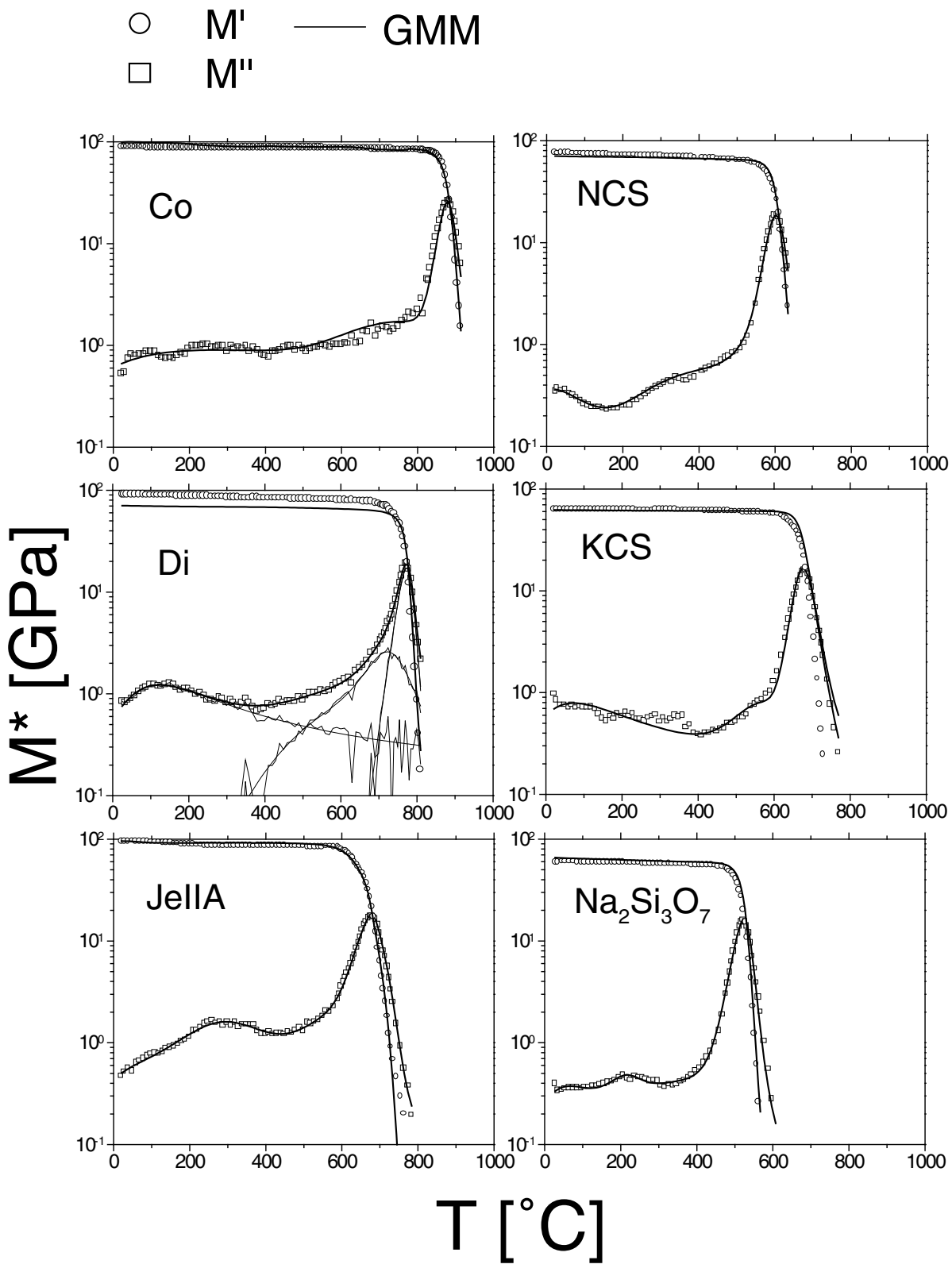


Abbildung 10.3: Temperaturabhängigkeit des Speicher- M' und Verlustmodules M'' mit der Anpassung des GMM nach Gleichung (5.30) und den entsprechenden Relaxationsprozessen α, β',und β..

Kapitel 11

Daten-Tabellen

Die Daten-Tabellen sind in der folgenden Reihenfolge gegliedert:

1. Parametrisierung der Viskositätsdaten (Literatur) mit dem Modell von Avramov (2000) und der VFT-Gleichung

2. Daten aus zitierten Arbeiten

3. Rheologische Daten der natürlichen und synthetischen Gläser nach Tabelle 5.1

4. Anpassung des GMM mit n=3 an die isochronen und isothermen mechanischen Spektren aus den Biegependelexperimenten (komplexer Elastizitätsmodul $M^\star = M' + iM''$)

5. Anpassung des GMM mit $n = 1$ an die isothermen mechanischen Spektren aus den Torsionsexperimenten (komplexer Schermodul $G^\star = G' + iG''$)

Tabelle 11.1: Vergleich der Anpassung mit der VFT-Gleichung (3.106) und dem Modell von Avramov (3.135) (Daten aus Abb. 3.14 sowie Di_{80}-Di_{20} aus TANIGUCHI (1995), Pyrop, Grossular, $Gr_{50}Pyr_{50}$ aus NEUVILLE und RICHET (1991))

Glas	NBO/T	SM	$\log(\eta_0)$ $\log([Pas])$	$\pm$	α	$\pm$	ε	$\pm$	T_g $[K]$
Ab	0	25	-1,74	0,14	1,91	0,03	32,8	0,3	1051
SiO2	0	0	-9,00	2,50	0,96	0,13	49,5	5,8	1396
Di	2	50	-1,51	0,13	4,19	0,10	32,3	0,3	965
Di_{80}	1,45	45	-1,66	0,14	3,82	0,10	32,6	0,3	978
Di_{64}	1,08	41	-1,05	0,08	4,25	0,07	31,2	0,2	990
Di_{40}	0,62	35	-0,80	0,20	4,26	0,20	30,6	0,5	1016
Di_{20}	0,28	30	-0,87	0,22	4,26	0,21	30,8	0,5	1053
An	0	25	-0,74	0,14	4,53	0,14	30,5	0,3	1092
An	0	25	-1,20	0,11	4,05	0,07	31,6	0,3	1092
Pyrop	1,33	42	-1,10	0,09	3,91	0,11	31,3	0,2	1024
Grossular	1,33	42	-0,12	0,10	4,77	0,14	29,1	0,2	1032
$Gr_{50}Pyr_{50}$	1,33	42	-0,84	0,05	3,90	0,04	30,7	0,1	1014
Rhyolith	0,0017	7,755	-6,79	1,22	1,02	0,09	44,4	2,8	1020
Phonolith	0,19	21,27	-0,49	0,10	2,38	0,04	29,9	0,2	894
Andesit	0,28	19,94	-0,98	0,18	2,56	0,08	31,1	0,4	932
Trachyt	0,21	20,12	-0,87	0,12	2,44	0,05	30,8	0,3	944
Alk-Trachyt	0,11	17,76	-1,82	0,69	1,76	0,16	33,0	1,6	909
HPG8	0,02	7,73	-4,67	1,31	1,36	0,16	39,5	3,0	1081
NCS	0,7027	26	-0,60	0,13	2,99	0,06	30,2	0,3	828
Glas		T_c $[K]$	$\log(\eta)$ $\log([Pas])$	$\pm$	B $[K]$	$\pm$	T_0 $[K]$	$\pm$	m
Ab	0	2100	-4,90	0,09	11748	174	390,0	6,0	27
SiO2	0	3500	-5,57	0,54	21637	1633	225,0	55,0	21
Di	2	1390	-4,94	0,18	4921	182	702,0	8,0	59
Di_{80}	1,45		-5,23	0,29	5331	340	699,0	15,0	54
Di_{64}	1,08		-4,32	0,27	4438	279	749,0	13,0	58
Di_{40}	0,62		-3,95	0,31	4417	346	766,0	16,0	57
Di_{20}	0,28		-4,45	0,32	5146	389	775,0	18,0	57
An	0	1620	-4,33	0,35	4919	394	835,0	18,0	60
An	0		-5,40	0,21	6319	229	767,0	9,0	56
Pyrop	1,33		-4,03	0,09	4951	119	727,0	6,0	53
Grossular	1,33		-2,97	0,11	3887	113	805,0	6,0	60
$Gr_{50}Pyr_{50}$	1,33		-3,86	0,09	4982	104	707,0	5,0	52
Rhyolith	017	2400	-4,82	0,47	13539	1004	246,0	38,0	20
Phonolith	0,19	1800	-3,22	0,06	7009	94	459,0	5,0	31
Andesit	0,28	1750	-3,97	0,18	7184	292	509,0	14,0	35
Trachyt	0,21	1800	-3,61	0,07	7201	113	510,0	5,0	33
Alk-Trachyt	0,11	1900	-3,74	0,49	8902	910	359,0	43,0	25
HPG8	0,02	2300	-6,43	0,95	16441	2428	215,0	89,0	23
NCS	0,7027	1400	-3,90	0,24	5546	263	501,0	11,0	39

Tabelle 11.2: Modellvergleich zwischen FD, HN und KWW-Funktion

	HN (ALVAREZ ET AL. (1991))			FD-Funktion			
β_{KWW}	α_{HN}	β_{HN}	τ_{HN}/τ_{KWW}	β_{FD}	$\frac{M_\infty}{M_1}$	$\frac{M_\infty^2}{M_1}$	τ_{FD}/τ_{KWW}
0.4	0,7175	0,4487	3,9446	0,42922	0,33612	0,99792	12,45869
0.5	0,8091	0,5105	2,9174	0,46674	0,58103	0,97824	4,79397
0.6	0,8801	0,5981	2,0137	0,50743	1,24391	1,01439	1,55453
0.7	0,9406	0,6954	1,6711	0,57893	2,30486	1,01437	0,74866
0.8	0,9699	0,7780	1,5031	0,76082	1,65843	1,00531	1,21099
0.9	0,9832	0,8688	1,1858	0,88663	1,60805	0,99993	1,25734
1.0	1	1	1	1	1	1	2

Tabelle 11.3: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Gläser. NCS, KCS, CCS aus BORNHOEFT (1995), [a]LISENENKOV (1986), [b]SCHILLING ET AL. (2003) aus Brillouin-Spaktroskopie Messungen im GHz-Bereich, [c]Daten aus TANIGUCHI (1995) mit VFT parametrisiert, [d]MÜLLER ET AL. (1996), [e]SINGER und TOMOZAWA (1989): $22.2MgO$-$22.2Al_2O_3$-$55.6SiO_2$ aus Resonanzmessungen bei 12MHz. Fragilität m und Aktivierungsenergie $E_a|_{T_g}$ bei T_g berechnet aus den Viskositätsparametern.

Glas	T_g $[°C]$	$\alpha_T\|_{T<T_g}$ $[10^{-6}/K]$	G $[GPa]$	E $[GPa]$	K $[GPa]$	$\log(\eta_0)$ $log([Pas])$	B $[K]$	T_0 $[°C]$	m
NCS	542	10,91	29,1	70,9	41,9	-2,462	3950,51	274,61	45
KCS	618	11,24	25,3	62,4	38,8	-2,663	4310,19	330,07	46
CCS	692	9,65	21	52,9	36,2	-3,082	4857,43	376,16	47
Di	691[c]	8,4[a]	38,81[b]	99,1[b]	74,11[b]	-4,94[c]	4921[c]	428,9[c]	69
Co	800[d]	3,55[e]	42,6[e]	101,5[e]	–	-1,96[d]	4265[d]	504[d]	52

Tabelle 11.4: Aktivierungsenergie E_a in $[kJ/mol]$ aus verschiedenen Diffusions- und elektrischen Leitfähugkeitsmessungen für $T < T_g$. [a]DOREMUS (2002), [b]Abschnitt 3.4, [c]RYAN und BROWN (1985), [d]SIEWERT (1993), [e]FREER (1981), [f]FUCHSER (1996), [g]JAMBON und CARRON (1976), [h]FRISCHAT (1975), [i]DUNN (1982), [j]BRADY (1995), [k]FRITSCHE (1990), [l]JAIN ET AL. (1988), [m]SCHRIMPF und FRISCHAT (1983), [n]NAMIKAWA (1975), [p]WATSON (1994)

	Obs	Ab	Or	An	Ja	Ne	Di	SiO_2	NCS
T_g $[K]$	1025[b]	1066[b]		1120[b]	990[c]	780[c]	985[b]	1422[b]	825
Si				230[e]				237	
Al				(251[h])					
O				247[e]	(105)[j]		265[i]	298[d]	
Ca	284[j]			644[d]					225[h]
K	106[j]	100[g]	68[f]					30[h]-126[d]	
Na	85[j]	57[g]-65[f]		176[d]	58[f]	56[f]		21-35[d]	95[h]
OH^-	60-70[p]							17-18[h]	
H_2O[a]	119	89	107	26			226	70	
$E_{a,\sigma}$	(Na, K)	(Na)	(K)	(Ca)	(Na)	(Na)	(?)	(?)	(Na)
$< T_g$	74[c]	57[k]		2.5-9[f]	49[k]	50[f]		36-53[l]	[m]32-[n]84

Tabelle 11.5: Daten des $Na_2Si_3O_7$-Glases. [1] RÖTGER (1958b), [2] JAGDT (1960), [3] FORRY (1957), [4] SHELBY und DAY (1969), [5] LAPP (1986), [6] LEKO (1965), [7] BOULOS ET AL. (1981), [8] FRISCHAT und SCHUTZ (1976), [10] MCVAY und DAY (1970), [11] EVSTROPIEV und PAVLOVSKII (1967), [13] BERSHTEIN ET AL. (1980), [14] LIVSHITS ET AL. (1982), [15] ZHANG ET AL. (1991)

T_g [C]	480 [2]	529[13] ($q = 20K/min$)
E [GPa]	56.4[2]	59.1[14]
G [GPa]	25.4[4]	24.1[14]
K [GPa]		35.9[14]
σ	0.218[2]	0.226[14]
$\log(\eta_0[Pas])$	-2.3[2]	
T_0 [K]	433[2]	
B [K]	4300[2]	
ΔC_P [J/(g-atom K)]	7.4713[13]	
$E_a(T_g)$ [kJ/mol]	476[5]	
m	33[5,2]	
ϱ $[kg/m^3]$	2447[15]	

Innere Reibung Q^{-1}			elektrische Leitfähigkeit σ		Diffusion D	
	E_a [kJ/mol]	$\log(\tau_0[s])$ [s]		E_a [kJ/mol]		E_a [kJ/mol]
[1]	57.36	-13.1	[5]	55.73 (50-300)°C	[10]	81.64
[2]	58.2	-13.9	[6]	64.9 (50-300)°C	[5]	42.33
[3]	73.27		[7]	64.4 (40-230)°C	[11]	69
[4]	63.22		[8]	69.08 (100-450)°C		
Wasser-Maximum						
[1]	115.56	-14				
[2]	113.88	-13.6				
[3]	149.05					
[10]	133.98					

Tabelle 11.6: Rheologische Daten der vulkanischen und synthetischen Gläser bestimmt mit der Biegependelapparatur.

	YEL	VUL	LIP	MIL	RAB	DYR	ART	JAL	QUI
M_{RT} [GPa]	75	77	61	67	73	72	76	70	81
$-\frac{\partial M'}{\partial T}$ $[MPa/K]$	5,8	4,9	20,4	4,8	8,5	0,2	1,6	4,4	-0,2
$\frac{\partial \log M'}{\partial(1000/T)} = -\frac{T}{1000}\frac{\partial \log M'}{\partial \log T}$									
$T < T_g$	0,010	0,017	0,028	0,009	0,025	0,001	0,004	0,022	0,001
$T_g < T < T_m$	0,90	1,22	0,96	0,74	0,9	3,16	1,34		1,47
$T > T_m$	16,3	28,7	14,1	19,8	24,4	25,9	18,8	31,4	14,4

	NCS	KCS	CCS	Di	Co	$Na_2Si_3O_7$	JeIIA	Err. [%]
M_{RT} [GPa]	77	64	53	92	99	61	95	< 5
$-\frac{\partial M'}{\partial T}$ [MPa/K]	20,8	4,4	0,9	18,5	19,8	20	22,1	< 20
$\frac{\partial \log M'}{\partial(1000/T)} = -\frac{T}{1000}\frac{\partial \log M'}{\partial \log T}$								
$T < T_g$	0,03	0,004	0,002	0,02	0,03	0,026	0,029	< 10
$T_g < T < T_m$	2,6	3	-	4,6	2,1	2,5	3,7	< 8
$T > T_m$	29	52	-	71	68,6	43,7	26,9	< 4

Tabelle 11.7: Daten des IKI Obsidianes: DTA-Messungen mit der Maximatemperatur T_{max} und der Glasübergangstemperatur T_g der verschiedenen Heizraten q, $DEGAS$-Messungen mit der Start-Temperatur T_{Start} der verschiedenen Heizraten q, $Torsions$-Messungen mit den Daten aus der Cross-Anpassung nach Gleichung (5.33).

q_{DTA} $[k/min]$	T_{max} $[°C]$	T_g $[°C]$	q_{DEGAS} $[K/min]$	T_{Start} $[°C]$	T $[°C]$	$\log(\eta)$ $[Pas]$	τ $[s]$	n
3	729	680(20)	2	994	796	11,35	20,79	1,3
5	738	700	5	1027	820	10,96	8,04	1,3
10	760	708	10	1056	845	10,50	6,88	1,1
15	768	738	15	1069	874	10,20	1,39	1,1
20	778	749	20	1081				
			25	1090				

Tabelle 11.8: Parameter des α-Prozesses der vulkanischen Gläser nach Tab. 5.1.

Glas	s_α [GPa]	s_D [GPa]	$T_{m,\alpha}$ [°C]	T_g [°C]	$E'_{a,\alpha}$ [kJ/mol]	δ_α [°C]	α_Q^s	m_1 $\omega\tau < 1$	m_2 $\omega\tau > 1$	n_1
YEL	19	36	861	832	296	146	0.55	1.17	-0.85	1.63
VUL	20	36	817	721	284	148	0.56	1.33	-0.64	2.87
MIL	20	31	891	795	304	123	0.67	1.22	-0.91	1.98
LIP	12	27	789	701	276	154	0.43	1.04	-0.66	1.41
DYR	21	36	830	796	287	84	0.59	2.04	-1.56	2.59
ATS	23	37	864	764	296	133	0.61	1.50	-0.83	1.88
QUI	21	40	824	740	286	141	0.53	1.05	-0.80	1.44
RAB	20	36	819	787	285	118	0.58	1.97	-0.65	2.44
JAL	19	32	782	680	275	138	0.59	1.51	-0.70	3.14

Tabelle 11.9: Parameter des α-Prozesses der synthetischen Gläser nach Tab. 5.1.

Glas	s_α [GPa]	s_D [GPa]	$T_{m,\alpha}$ [°C]	T_g [°C]	$E'_{a,\alpha}$ [kJ/mol]	δ_α [°C]	α_Q^s	m_1 $\omega\tau < 1$	m_2 $\omega\tau > 1$	n_1
NCS	19	32	601	552	208	48	0,60	-1,44	2,17	2,9
KCS	16	31	678	597	227	54	0,53	-1,42	2,44	5,2
Na3Si	16	28	523	470	190	49	0,58	-1,17	1,79	4,37
Di	20	40	769	713	248	40	0,49	-1,59	3,96	7,1
Co	27	43	878	827	274	50	0,62	-2,25	4,86	6,86
JeIIa	18	43	678	620	227	67	0,42	-0,90	2,23	2,69

Tabelle 11.10: Scheinbare Aktivierungsenergie E'_a und Aktivierungsenergie $\alpha_Q^s \cdot E'_a$. bestimmt nach den einzelnen Methoden.

	E'_a $[kJ/mol]$						E_a $[kJ/mol]$			
Glas	$\delta_\alpha^{1/T}$	$\frac{d\log M'}{d(1/T)}$	$\frac{d\log M''}{d(1/T)}$	$\frac{d\log Q}{d(1/T)}$	T_m	α_Q^s	$\delta_\alpha^{1/T}$	$\frac{d\log M'}{d(1/T)}$	$\frac{d\log M''}{d(1/T)}$	$\frac{d\log Q}{d(1/T)}$
YEL	183	156	225	183	279	0,73	250	214	308	251
VUL	169	275	255	165	268	0,56	301	491	456	295
MIL	243	190	233	224	286	0,71	343	267	328	316
LIP	169	135	198	153	261	0,52	324	260	381	294
DYR	365	248	391	338	271	0,59	619	420	662	573
ATS	219	180	288	204	279	0,61	359	295	471	334
QUI	199	138	202	179	270	0,53	376	260	380	338
RAB	243	234	378	237	268	0,69	353	339	547	343
JAL	199	301	289	187	259	0,59	338	510	489	316
NCS	343	278	416	310	215	0,6	571	463	694	516
KCS	362	498	468	373	234	0,53	682	939	882	703
Na3Si	277	418	342	282	196	0,58	478	721	590	487
Di	551	680	759	592	256	0,49	1124	1387	1549	1207
Co	586	657	930	564	283	0,62	945	1059	1500	910
JeIIA	295	258	427	302	234	0,42	702	613	1017	719

Tabelle 11.11: Parameter des Relaxationsprozesses (von oben nach unten: α, β und β') der vulkanischen Gläser aus der Anpassung des GMM.

Obsidian	$-\log(\tau[s])$	E_a $[kJ/mol]$	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{VE} $[GPa]$	m $\frac{d\log\tau}{d(T_g/T)}$
YEL	17,02	409	0,60	26	0,45	59	19,3
VUL	17,87	384	0,53	33	0,48	68	20,2
MIL	19,68	450	0,56	60	1,00	61	22,0
LIP	16,13	344	0,56	17	0,44	39	18,4
DYR	24,74	554	0,65	2	0,04	68	27,1
ATS	17,80	399	0,53	49	0,66	74	20,1
QUI	15,74	350	0,54	22	0,29	77	18,0
ISL	19,49	442	0,70	37	0,69	53	21,9
JAL	18,60	382	0,56	45	0,78	58	20,9

Obsidian	$-\log(\tau[s])$	E_a $[kJ/mol]$	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{pw} $[GPa]$
YEL	9,17	171	0,36	1,26	0,30	4,14
VUL	9,28	150	0,29	1,45	0,45	3,23
MIL	8,61	154	0,36	2,50	1,00	2,51
LIP	12,39	197	0,18	3,40	0,34	9,96
DYR	13,92	245	0,23	5,11	0,64	7,95
ATS	10,48	173	0,38	1,07	0,48	2,22
QUI	10,80	186	0,31	0,66	0,20	3,29
RAB	16,82	306	0,37	40,00	2,08	19,27
JAL	11,60	190	0,31	1,40	0,39	3,58

Obsidian	$-\log(\tau[s])$	E_a $[kJ/mol]$	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{pw} $[GPa]$
YEL	4,67	46	0,27	1,17	0,16	7,35
VUL	3,49	41	0,31	0,84	0,15	5,48
MIL	4,26	46	0,26	0,96	0,14	6,95
LIP	5,30	54	0,31	1,38	0,12	11,11
DYR	4,02	35	0,30	0,88	0,14	6,13
ATS	4,80	49	0,26	1,02	0,20	4,99
QUI	4,70	54	0,31	0,88	0,16	5,37
RAB	4,59	65	0,17	0,86	0,08	11,46
JAL	2,89	23	0,31	1,05	0,24	4,34

Tabelle 11.12: Parameter des Relaxationsprozesses (von oben nach unten: α, β und β') der synthetischen Gläser aus der Anpassung des GMM.

Glas	$-\log(\tau[s])$	E_a $[kJ/mol]$	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{VE} $[GPa]$	m $\frac{d\log\tau}{d(T_g/T)}$
NCS	38,54	663	0,55	19	0,30	63	42,0
KCS	34,67	635	0,49	61	1,18	52	38,1
Na3Si	39,04	605	0,48	31	0,56	56	42,5
Co	53,19	1190	0,55	34	0,41	83	56,5
JeIIa	37,48	713	0,36	5	0,08	65	43,9

Glas	$-\log(\tau[s])$	E_a $[kJ/mol]$	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{pw} $[GPa]$
NCS	9,75	156	0,21	3	0,51	6
KCS	13,29	240	0,20	3	0,45	7
NaSi	11,59	170	0,15	4	0,61	7
Co	11,54	242	0,37	2	0,34	5
JeIIa	32,79	589	0,15	36	1,32	27

Glas	$-\log(\tau[s])$	E_a $[kJ/mol]$	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{pw} $[GPa]$
NCS	3,79	44	0,29	0,2	0,06	3,1
KCS	6,15	65	0,21	1,0	0,11	9,9
NaSi	7,90	76	0,22	0,6	0,13	4,2
Co	0,89	7	0,31	4,7	1,54	3,1
JeIIa	2,40	16	1,44	6,9	1,84	3,8

Tabelle 11.13: Parameter der Relaxationsprozesse aus der Anpassung des GMM in Kombination mit dem Modell von AVRAMOV (2000) (3.135)-(3.137) an das mechanische Spektrum der Di-Probe.

	$-\log(\tau[s])$	α	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{VE} $[GPa]$	$T_g^{Avramov}$ $[K]$
α	13,00	4,42	0,45	53	0,89	60	1010

	$-\log(\tau[s])$	E_a $[kJ/mol]$	β	M_0 $[GPa]$	X	M_{pw} $[GPa]$
β'	14,26	269	0,19	11,8	0,87	13,6
β	1,99	23	0,47	1,6	0,32	5,0

Tabelle 11.14: FD-Parameter für das Ausgangsglas Jenit IIA und den Obsidian IKI aus der Anpassung an die isothermen Messungen.

	Anpassung G'				Anpassung G''			
T [°C]	XG_0 [GPa]	β	X	τ_0 [s]	XG_0 [GPa]	β	X	τ_0 [s]
				$JeIIA$				
446	25,950	0,370	0,100	6,81				
494	26,580	0,280	0,080	6,83				
523	31,040	0,160	0,390	4,36	1,353	0,343	0,208	2,79
552	30,000	0,170	0,270	4,60	9,851	0,267	0,276	2,79
581	30,170	0,170	0,340	3,36	16,123	0,187	0,71	2,39
602	27,070	0,230	0,430	2,13	20,825	0,244	1,018	1,96
621	24,940	0,300	0,360	1,58	21,906	0,307	0,944	1,39
631	25,920	0,310	0,360	1,16	23,114	0,408	0,571	1,44
641	25,210	0,350	0,320	0,90	23,008	0,414	0,526	1,12
651	23,220	0,390	0,290	0,72	21,792	0,414	0,579	0,7
660	23,020	0,400	0,320	0,32	21,684	0,432	0,576	0,36
				IKI				
651	30,59	0,23	0,20	6,44	17,49	0,21	1,81	2,55
700	30,08	0,26	0,28	4,18	21,69	0,2	1,82	1,78
749	30,59	0,25	0,50	2,23	23,50	0,28	1,62	1,11
796	27,20	0,33	0,47	1,53	26,42	0,48	0,46	1,38
820	26,15	0,36	0,48	1,18	27,07	0,52	0,22	1,55
845	25,75	0,38	0,47	0,85	25,66	0,44	0,98	0,08
874	26,27	0,42	0,44	0,52	28,05	0,49	0,56	0,09

Tabelle 11.15: Anpassung der linearen Bereiche der Torsionsergebnisse in der Darstellung $\log G^\star(\log(\omega\tau))$ bzw. $\log(Q^{-1})(\log(\omega\tau))$ mit einer Gleichung der Form $\log(Y) = A + a_y \log(\omega\tau)$ zur Bestimmung der entsprechenden Anstiege n_Y.

	IKI				$JeIIA$			
	A log([GPa])	$\pm$	a_Y	$\pm$	A log([GPa])	$\pm$	a_Y	$\pm$
				$\log(\omega\tau) < -1$				
$n_{G'}$	0,79	0,02	0,97	0,02	0,98	0,04	0,82	0,04
$n_{G''}$	1,50	0,10	0,82	0,07	1,35	0,08	0,66	0,05
				$\log(\omega\tau) > 1$				
$n_{G'}$	1,24	0,01	0,04	0,00	1,25	0,01	0,02	0,002
$n_{G''}$	0,98	0,01	-0,40	0,01	0,75	0,02	-0,29	0,019
				Q^{-1}				
$\alpha_{Q^{-1}}$	0,11	0,01	-0,68	0,01	-0,13	0,02	-0,50	0,01

Lebenslauf

Name:	Wagner
Vorname:	Norman
Geburtsdatum:	04.06.1973
Geburtsort:	Schleiz
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet, ein Kind

Schulbildung

1980 - 1987	Goetheoberschule Schleiz
1987 - 1988	Etkar - André - Oberschule Holzweißig
1988 - 1990	Goetheoberschule Schleiz, Mittlere Reife, Reifeprüfung 06/1990
1990 - 1993	Ausbildung zum Facharbeiter für Nachrichtentechnik mit Abitur bei der Deutschen Telekom AG in Leipzig Facharbeiterprüfung 06/1993 Abitur 06/1993

Hochschulbildung

1994 - 1999	Studium der Geophysik an der Universität Leipzig Diplom 11/1999
seit 09/2000	Promotion an der FSU Jena

Promotion

04/2000 - 05/2000	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Geophysik der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universiät Leipzig
09/2000 - 09/2002	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Geowissenschaften an der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2002 - 12/2002	Promotionsstipendium der Friedrich-Schiller-Universität Jena
seit 01/2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Geowissenschaften an der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Weimar, den 19. März 2004

Norman Wagner

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt zu haben.

Weimar, den 19. März 2004

Norman Wagner