

# **Viskose Risschließung in Lotgläsern und Glasmatrixkompositen für SOFC-Anwendungen**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

**Carsten Blaeß**

aus Burg

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung

22.11.2021

Dieses Dokument unterliegt der CC-BY-Lizenz

Dekan

Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Deubener

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. Heinz Palkowski

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Deubener

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Aldo Roberto Boccaccini



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die das Zustandekommen dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. J. Deubener danke ich für die Möglichkeit der Promotion, die wissenschaftliche Betreuung und die wertvollen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. A. R. Boccaccini danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Müller für die Themenstellung, die fachliche Diskussion, die vielen Anregungen, das entgegengebrachte Vertrauen und die Übernahme der fachlichen Betreuung an der BAM.

Mein weiterer Dank gilt der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) für die finanzielle Unterstützung und insbesondere Herrn Dr. P. D. Portella.

Herrn C. Meyer danke ich für die Gerätebetreuung, die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung von Messungen sowie für die vielfältigen wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Allen Kollegen des Fachbereichs 5.6 Glas der BAM danke ich herzlich für die freundliche und hilfreiche Zusammenarbeit, sowie ihre volle Unterstützung und ihr Engagement an dieser Arbeit, insbesondere danke ich Frau A. Marek für die Probenpräparation und Herrn S. Reinsch für die DTA- und VHE-Messungen.

Zudem danke ich Frau I. Feldmann (4.2 BAM) für die ESEM-Messungen, Herrn D. Al-Sabbagh (6.3 BAM) für die XRD-Messungen und Herrn Dr. M. Ostermann (1.4 BAM) für die RFA-Messungen.

Frau Dr. S. Zabel danke ich für die Hilfe bei der Rechtschreib- und Grammatikkorrektur.

Meiner Familie und allen Freunden möchte ich für ihre Unterstützung, ihren Rückhalt und ihre Geduld herzliche danken.

*„Die Wahrheit entgeht dem, der nicht mit beiden Augen sieht.“*

Buch des Ursprungs; Stargate SG1 S10E10: „Die Suche Teil 1“, 2006

*„Komplexität täuscht über die Realität hinweg. Die Welt beruht auf simplen Prinzipien.“*

Propst Varuni Arvel; Stadt der Uhrwerke, The Elder Scrolls, 2017

## Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>2</b>
<b>2. Wissenschaftliche Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Glas und Glasübergang .....	5
2.2 Viskoses Fließverhalten von Schmelzen und Suspensionen .....	6
2.3 Sintern von Gläsern und Glasmatrixkompositen .....	7
2.4 Risse in spröden Werkstoffen .....	11
2.4.1 Risse in Glas .....	11
2.4.2 Methoden zur kontrollierten Risserzeugung .....	13
2.4.3 Vickersindentation .....	13
2.5 Konzepte der Rissschließung .....	15
2.6 Rissschließung in Gläsern und glasig-kristallinen Materialien .....	17
<b>3. Experimentelles Vorgehen und Methodik</b>	<b>21</b>
3.1 Synthese und Präparation .....	21
3.1.1 Gläser .....	21
3.1.2 Glasmatrixkomposite .....	22
3.1.3 Risserzeugung .....	23
3.1.4 Rissschließung .....	25
3.2 Analyse und Messmethoden .....	26
3.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse .....	26
3.2.2 Röntgenbeugung .....	26
3.2.3 Differenzthermoanalyse .....	26
3.2.4 Dilatometrie .....	27
3.2.5 Rotationsviskosimetrie .....	27
3.2.6 Balkenbiegemethode .....	28
3.2.7 Zylinderstauchmethode .....	28
3.2.8 Erhitzungsmikroskopie .....	29

3.2.9	Bildgebung und -analyse .....	31
3.2.10	Bestimmung der Rissgeometrie .....	32
3.2.11	Risswahrscheinlichkeit .....	33
3.2.12	Probenlagerung .....	33
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>34</b>
4.1	Materialien .....	34
4.2	Sintern .....	37
4.2.1	Schwindungskurven .....	37
4.2.2	Erhitzungsmikroskopische Fixpunkte .....	38
4.2.3	Sintergefüge .....	40
4.3	Viskosität .....	45
4.3.1	Viskosität der Gläser .....	45
4.3.2	Viskosität der GMK .....	46
4.4	Risserzeugung und Charakterisierung .....	48
4.4.1	Vergleich verschiedener Methoden .....	48
4.4.2	Risserzeugung durch Vickersindentation .....	49
4.5	Korrosion an Rissen .....	52
4.6	Abbau von Restspannungen und Verdichtungen .....	54
4.7	Viskose Risschließung in Glas .....	55
4.7.1	Makroskopische Risse .....	55
4.7.2	Vickerseindrücke .....	57
4.7.3	Masterkurve .....	63
4.8	Viskose Risschließung in Glasmatrixkompositen .....	67
4.8.1	Einfluss des Fülleranteils .....	67
4.8.2	Einfluss des Gefüges .....	71
4.8.3	Aufwölben .....	73
4.9	Einfluss der Luftfeuchtigkeit .....	75
<b>5.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>78</b>
5.1	Sintergefüge und Restspannungen .....	78
5.2	Kondensation und Oberflächenkorrosion .....	81
5.3	Viskose Risschließung in Glas .....	83



## Inhaltsverzeichnis

5.3.1	Makroskopische Risse.....	83
5.3.2	Vickerseindrücke.....	84
5.3.3	Masterkurve.....	88
5.4	Viskoses Fließen in den GMK .....	93
5.5	Viskose Rissschließung in GMK .....	97
5.5.1	Einfluss des Fülleranteils .....	97
5.5.2	Einfluss des Gefüges .....	99
5.6	Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die viskose Rissschließung.....	101
<b>6.</b>	<b>Resümee und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>7.</b>	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang</b>	<b>118</b>
9.1	Voruntersuchungen zur Modellsystemauswahl.....	118
9.2	Viskositäts-Fixpunkte aus der Erhitzungsmikroskopie.....	119
9.3	Ergänzende Betrachtungen zu GMK aus NCS und ZrO <sub>2</sub> -Fasern .....	119
9.4	Gefügebeständigkeit während der Zylinderstauchmessung .....	121
9.5	Ergänzungen zur thermischen Analyse .....	122
9.6	Ergänzende Diagramme zur vRs in GMK .....	122

## **Kurzfassung**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Mechanismus der viskosen Risssschließung am Beispiel zweier Gläser mit geringer Kristallisationsneigung, sowie in Glasmatrixkompositen mit variiertem rigiden Fülleranteil grundlegend untersucht. Verwendet wurden ein Natrium-Calcium-Silicat-Glas (NCS) sowie ein Natrium-Borosilicat-Glas (NBS). Für eine reproduzierbare Erzeugung von realitätsnahen, komplexen Rissstrukturen wurde die Vickersindentation verwendet. Die Untersuchungen der Risssschließung für unterschiedliche Temperaturen und Luftfeuchtigkeit erfolgte durch schrittweise isotherme Wärmebehandlungen und wurde mikroskopisch überwacht und dokumentiert.

Es konnte gezeigt werden, dass der zeitliche Verlauf der Risssschließung in Gläsern von der Viskosität bestimmt wird. Eine erhöhte Luftfeuchtigkeit beschleunigt die Risssschließung. Die von der Rissfront ausgehende viskose Risssschließung wird allerdings durch ein Abrunden der Risskanten und Aufweiten der Rissflanken aufgrund des Bestrebens zur Oberflächenminimierung gehemmt. Eine Auftragung der relativen Risslänge bzw. Rissbreite über das Verhältnis von Wärmebehandlungsdauer zu Viskosität ermöglicht die Darstellung der Messdaten unterschiedlicher Wärmebehandlungstemperaturen in einer Masterkurve.

Für die Untersuchung des Einflusses kristalliner Volumenanteile auf das Risssschließungsverhalten teilkristalliner Gefüge wurden Modellkomposite aus NCS und 0 – 63 Vol%  $ZrO_2$  als inerte, temperaturstabiler, rigider Füllstoff gesintert. Hierbei ergab sich, dass bereits geringe Fülleranteile von 6 Vol% das Aufweiten der Risse in teilkristallinen Gefügen hemmen. Gleichzeitig beschleunigte sich die von der Rissspitze ausgehende Risssschließung. Für einen Anteil von 17 Vol% zeigte die Risssschließungsrate ein Optimum. Für höhere kristalline Anteile verringerte sich die Risssschließungsrate wieder, sodass oberhalb von 28 Vol% keine kontinuierliche Risssschließung mehr zu beobachten war.

Um diesen Effekt auszunutzen, wurden gezielt inhomogene, teilkristalline Gefüge erzeugt. In diesen liegen größere glasige Bereiche vor, die vollständig von  $ZrO_2$ -Partikeln umschlossen sind, sodass sich die erzeugten Risse abschnittsweise nur in den isolierten glasigen Bereichen schließen.

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Die Festoxidbrennstoffzelle (engl. solid oxide fuel cell, abgekürzt SOFC) ermöglicht durch die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie sowie Wärme {Son02}. Dabei erreicht die SOFC einen elektrischen Wirkungsgrad von bis zu 60% und in Kombination mit einem Wärmetauscher bis 95% {Ram17}. Dadurch ist die Schadstoffbelastung für die Umwelt, im Vergleich zu konventionellen Öl- oder Gasheizsystemen, deutlich verringert. Als Reaktionsprodukt entsteht lediglich Wasser, bzw. bei Nutzung von Methan, Erd- oder Biogas als Brennstoff zusätzlich CO<sub>2</sub> {Son02} {Ram17}. Im Zuge der Klimaschutzziele der Bundesrepublik Deutschland wird ein großflächiger Einsatz der SOFC als dezentraler Energielieferant angestrebt {Esk18}. Durch eine Kopplung von SOFC und hydrolytischer Wasserstofferzeugung, dem sogenannten "Power to gas", ist es darüber hinaus denkbar, in Verbindung mit Solaranlagen, zukünftig autarke Systeme zu entwickeln {Fra18} {Blu18}. Einen ausführlichen Überblick über das Potential und die Entwicklung der SOFC sowie über die einzelnen Bauelemente, deren Funktion und die verwendbaren Materialien geben die Referenzen {Ngu93} {Hai03} {Tul13} {Mah15} {Irs16}.

Der Einsatz der SOFC zur privaten Gebäudeversorgung {Keh18} wurde im Rahmen des „Callux Projekts“ (2008) zur Marktreife geführt {Wil15}. Der Kauf einer SOFC wird seitdem durch das KfW-Förderprogramm 433 unterstützt. Die verschiedenen Anbieter garantieren eine Lebensdauer von mindestens 20.000 Betriebsstunden bzw. 4.000 Zyklen. Einige Prototypen haben im Dauerbetrieb mittlerweile schon über 100.000 Stunden erreicht {Men17}.

Als Hindernisse für die flächendeckende Markteinführung gilt, neben den hohen Anschaffungskosten von  $\approx 20.000$  € für  $\approx 21$  kW Leistung {Keh18}, die Gefahr der Rissbildung an den Dichtungen der SOFC infolge zyklischer thermischer Belastung {Wei06}. Dies kann neben einem Leistungsabfall sogar zum völligen Versagen der SOFC führen {Atk07}. Abb. 1 zeigt schematisch eine Wiederholungseinheit einer planaren SOFC.

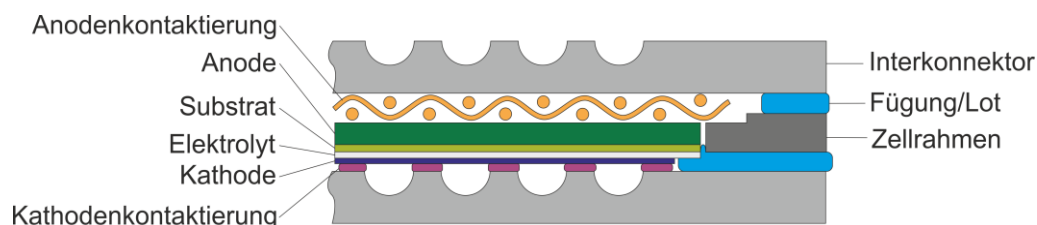


Abb. 1 Schematischer Aufbau einer Zelle/Wiederholungseinheit im SOFC-Stack nach {Moi13} und {Blu11}.

## Einleitung

In der Entwicklung von langlebigen und zyklischerbeständigen SOFC nimmt die Dichtung deshalb nach wie vor eine zentrale Rolle ein. Die bei Arbeitstemperaturen von bis zu 1000 °C verwendeten Dichtungen müssen hohe Anforderungen erfüllen. Dazu zählen: Gute Haftfähigkeit, ein präzise einstellbarer Wärmeausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ) von  $(10,5 - 12,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  {Ram17}, hohe Wasserstoffdichtigkeit, elektrische Isolation, Korrosionsbeständigkeit gegenüber oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre {Blu11} und mechanische Stabilität bei Dauer- oder zyklischer Belastung {Med16} für mindestens 70.000 Betriebsstunden.

Aufgrund dieser Anforderungen werden hauptsächlich Gläser als Dichtungs- bzw. Lotmaterialien verwendet {Fer05}. Unterschieden werden dabei zwei Konzepte: 1. Gläser, die während des Zusammenfügens und Betriebs der SOFC-Bestandteile ihre glasige Struktur beibehalten {Mah10} und 2. Gläser die ein feines, teilkristallines Gefüge mit nur noch geringem Restglasanteil ausbilden {Sch02}.

Das Konzept glasiger Lote erlaubt eine größere Toleranz des  $\alpha$  angrenzender Bauelemente gegenüber dem Glas (bis 20%) {Ley96}, aufgrund dessen Fähigkeit oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) viskos zu fließen. Dadurch können mechanische Spannungen abgebaut und Risse wieder geschlossen werden {Sin12}. Allerdings verringert sich gleichsam deren mechanische Festigkeit und der weiträumige Transport von Korrosionsprodukten wird ermöglicht. So wird beispielsweise Chrom aus den verwendeten Edelstählen herausgelöst {Haa05}, was zur Kristallisation von elektrisch leitfähigen Chromaten führen und im Extremfall einen Kurzschluss der SOFC verursachen kann {Mah10} {Bat16}. Ebenfalls kann ein glasiges Lot mit dem Kathodenmaterial wechselwirken und dort vorhandenes Nickel oxidieren {Bat16}.

Das Konzept glasig-kristalliner Lote basiert auf der Verwendung von Glaskeramiken {Sch02} oder Glas-Keramikkompositen {Nie07}. Diese besitzen auch bei Temperaturen um 1000 °C eine hohe mechanische Festigkeit und unterbinden den weiträumigen Transport von Korrosionsprodukten {Cho06} {Kau13}. Angrenzende Bauelemente können dadurch höchstens lokal bei vorhandener Restglasphase geschädigt werden {Yan03} {Gro19}. Neben den kristallisierenden Loten wurden unter anderem Glimmer (Mica) {Cho05},  $\text{ZrO}_2$  {Gre12}  $\text{Al}_2\text{O}_3$  {Sme08} oder Silberpartikel {Gro11} als kristalline Füller erprobt. Die kristallinen Bestandteile behindern allerdings das viskose Fließen des Glases {Ros52} {Boc98c}, weshalb entstandene Risse nur unzureichend, entsprechend des fließfähigen (Rest-)Glasanteils geschlossen werden können. Aus diesem Grund ist in diesen Loten eine Abweichung von  $\alpha$  zwischen dem Lot und den

## Einleitung

angrenzenden Materialien  $\leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  notwendig, um bereits die Rissentstehung im zyklischen Betrieb möglichst zu verhindern {Kir93}.

Für die erfolgreiche Fortentwicklung der SOFC-Dichtungen bzw. -Lotmaterialien ist es deshalb sinnvoll, den Dualismus der viskosen Rissschließung von Gläsern mit der mechanischen Hochtemperaturstabilität und Korrosionsbeständigkeit von Glaskeramiken zu kombinieren und dadurch die optimale Balance beider Konzepte zu erhalten. Zu diesem Zweck bieten sich Komposite aus einem schwer kristallisierenden Glas und einem rigiden kristallinen Füllmaterial an, um zusätzliche Gefügeveränderungen durch Kristallisation zu vermeiden. Literatur über die viskose Rissschließung in Gläsern {Hrm88} {Gir11}, Glaskeramiken {Hvi02}, oder glaskeramischen Kompositen {Boc97c} {Li03} sind meist nur auf den qualitativen Aspekt beschränkt. Bisher liegen keine Studien vor, die sich umfassend mit den Auswirkungen auf das lokale und globale viskose Fließverhalten sowie die Rissschließung über eine gezielte Variation des kristallinen Phasenanteils in einem glasig-kristallinen Gefüge befasst haben.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, anhand von Modellgläsern den Mechanismus der viskosen Rissschließung grundlegend zu charakterisieren. Dies beinhaltet die Untersuchung des Einflusses rigider, keramischer Füller auf das viskose Fließen von nichtkristallisierenden Glasmatrixkompositen und die daraus resultierende Wirkung auf die viskose Rissschließung. Besonders zu berücksichtigen sind ebenfalls der Einfluss der Rissgeometrie und der Luftfeuchtigkeit auf das Glas {Ban02}, den Riss {Wie70b} {Gy03}, die Viskosität des Glases und des Komposits sowie die Rissschließung {Hol89} {Wil99}.

## 2. Wissenschaftliche Grundlagen

### 2.1 Glas und Glasübergang

Glas ist ein thermodynamisch instabiler, amorpher Festkörper, dessen strukturelle Relaxation unterhalb der Glastransformationstemperatur in Richtung eines metastabilen Gleichgewichts kinetisch gehemmt bzw. eingefroren ist {Dor73} {Sch88} {Zar91} {Var94}. Wird ein Glas über die Glastransformationstemperatur erwärmt, relaxiert es in die metastabile Struktur seiner isochemischen Schmelze. Wird die glasbildende Schmelze abgekühlt, wird die strukturelle Relaxation bei einer kühlratenabhängigen fiktiven Temperatur  $T_f$  weitgehend eingefroren {Gla41} {Maz92} {Yue04}. Aufgrund der kinetischen Natur des Glasübergangs hängt  $T_f$  im Gegensatz zur genormten Bestimmung von  $T_g$  von den Messbedingungen wie Abkühl- und Aufheizrate, aber auch von der Zeitskala des Experiments ab {Var94b} {Maz07} {Gue08} {Maz08}.

Unterhalb der Glastransformationstemperatur können Gläser aufgrund der eingefrorenen strukturellen Relaxation und ihrer amorphen Struktur weitgehend als ideal elastische, isotrope Körper angesehen und über das Hookesche-Gesetz beschrieben werden.

Oberhalb des Transformationsbereiches entspricht das Verhalten der thermodynamisch metastabilen Schmelze dem einer viskosen Flüssigkeit, die im Idealfall rein newtonsch beschrieben werden kann, sodass die Verformungsrate der Schmelze proportional zur anliegenden Scherspannung ist. Darüber hinaus existieren scherratenabhängige Modelle zur Beschreibung von nicht-newtonschen Schmelzen, deren Verhalten durch die spannungsabhängige Relaxation von Strukturelementen in der Schmelze hervorgerufen wird. Steigt die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit spricht man von dilatantem Verhalten, sinkt sie von Scherverdünnung. Für Bingham-Fluide ist hingegen eine initiale Kraft notwendig, um ein Fließen hervorzurufen {Var94}. In den vorliegenden Untersuchungen gab es keine Hinweise auf ein nicht-newtonsches Fließverhalten, weshalb dieses nicht näher betrachtet wird.

Für den Transformationsbereich existieren aufgrund des kombinierten elastischen und viskosen Verhaltens mehrere Modelle. Das Maxwell- und das Kelvin-Voigt-Modell kombinieren jeweils einen elastischen und viskosen Anteil anhand einer in Reihe bzw. parallel geschalteten Feder und eines Dämpfers {Mys05}. Die Feder entspricht der instantan ablaufenden, atomaren Relaxation, der Dämpfer der durch viskosen Fluss herbeigeführten verzögerten, strukturellen Relaxation {Zar91b} {Maz92} {Var94b}.

## 2.2 Viskoses Fließverhalten von Schmelzen und Suspensionen

Die temperaturabhängige viskose Verformung einer newtonschen Schmelze durch eine anliegende Scherspannung wird durch die Viskosität  $\eta$  beschrieben {Zar91c} {Var94c} und kann ausgedrückt werden als:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \quad (1)$$

wobei  $\eta$  der Viskosität in Pa·s,  $\sigma$  der aufgebrachten Scherspannung in N/m<sup>2</sup> und  $\dot{\epsilon}$  der Verformungsrate in s<sup>-1</sup> entspricht. Dem Glasübergang wird allgemein die Viskosität 10<sup>12</sup> Pa·s zugeordnet {Sch88} {Zar91b}. Der temperaturabhängige Verlauf der Glasviskosität kann, neben anderen Modellen, empirisch durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung beschrieben werden:

$$\log \eta = A * \frac{B}{T-T_0} \quad (2)$$

Die Variablen  $A$  und  $B$  entsprechen der strukturellen Relaxation der Schmelze.  $T_0$  entspricht der Hälfte der Schmelztemperatur des kristallinen chemischen Glasäquivalents Eine ausführliche Herleitung findet sich unter anderem in {Gut70}.

Wird das viskose Fließen einer newtonschen Schmelze oder Flüssigkeit durch feste Einschlüsse beeinflusst, beschreibt die effektive Viskosität das globale Fließen der Suspension. Diese kann durch eine Vielzahl von Modellen beschrieben werden {Boc01b} {Hon05}. Zur Beschreibung der effektiven Viskosität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Glasmatrixkomposite wurde die Einstein-Roscoe-Gleichung ausgewählt. Diese ist für die Beschreibung eng monomodal und homogen in einer viskosen Matrix verteilter, inerter, sphärischer Partikel in einer Flüssigkeit konzipiert worden {Ros52}:

$$\eta_{rel}(\Phi) = \frac{\eta_{eff}(\Phi)}{\eta_{Glas}} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-n} \quad (3)$$

Dabei entspricht  $\Phi$  dem Volumenanteil an Kristallphase oder rigidem Füller.  $\Phi_{max}$  entspricht dem Fülleranteil, oberhalb dessen die zusammenstoßenden Partikel ein mechanisch stabiles Gerüst ausbilden (Perkolation), sodass ein Fließen verhindert wird und die Suspension in ein Feststoffverhalten übergeht. Für eine ideale Packung von Kugeln gleichen Durchmessers beträgt  $\Phi_{max}$  0,74, für eine zufällige lose oder primitive kubische Packung etwa 0,6 bzw. 0,524 {Ros52} {Kan02} {Pab06}. Für Kugeln unterschiedlicher Durchmesser kann der Fülleranteil nicht über

0,93 (ideal) bzw. 0,87 (zufällig gepackt) liegen {Cos05}. Der Geometriefaktor der Füllerpartikel  $n$  nimmt gewöhnlich Werte zwischen 1 (Sphären) und 4,5 (Fasern) an.  $\eta_{rel}$  entspricht der relativen Viskosität bezogen auf die ursprüngliche/füllerfreie Viskosität der Schmelze. Beispiele für die Änderung der relativen Viskosität mit steigendem Fülleranteil sowie deren Kurvenanpassung über die Gleichung (3) sind in Abb. 2 dargestellt.

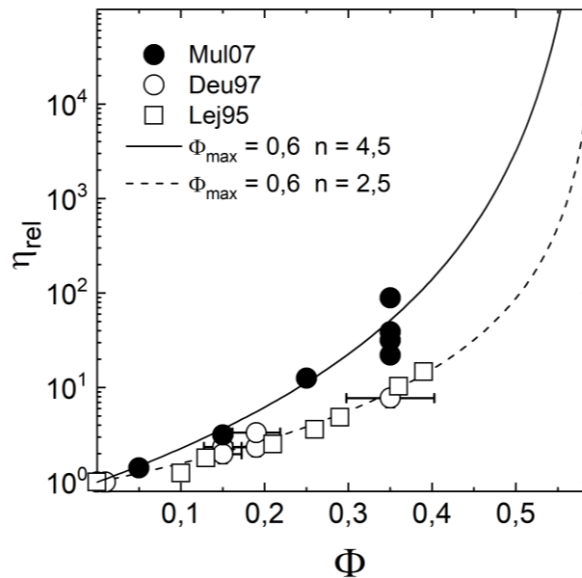


Abb. 2 Relative Viskosität  $\eta_{rel}$  als Funktion des kristallinen Volumenanteils  $\Phi$ . Gefüllte Kreise: Korundpartikeln in Alumoborosilicatglas aus {Mul07}, offene Kreise: Teilkristallines Litiumdisilicatglas aus {Deu97} und offene Quadrate: Teilkristallines M3A1S3 (Pyrope-Glas) aus {Lej95}. Entsprechend der Gleichung (3) wurde für die durchgezogene Kurve  $n = 4,5$ ,  $\Phi_{max} = 0,6$ , sowie für die gestrichelte  $n = 2,5$ ,  $\Phi_{max} = 0,6$  als Variable eingesetzt.

### 2.3 Sintern von Gläsern und Glasmatrixkompositen

Allgemein ist das Sintern ein Prozess, bei dem im Zuge einer Wärmebehandlung Teilchen eines Pulververbundes zu einer festen, weitestgehend dichten Struktur zusammenwachsen. Der Verlauf des Sinterns bzw. der Verdichtung lässt sich in drei Stadien anhand des „Drei-Kugel-Modells“ unterteilen. Dies ist in Abb. 3 dargestellt und veranschaulicht die fortschreitende Verdichtung der einzelnen Teilchen über das Ausbilden von Sinterhälsen an den Berührungspunkten, was zwischenzeitlich zu einer Isolation der vormaligen Porosität führt.

Das Sintern kann isotherm bei konstanter Temperatur {Gie84} oder mit einer festgelegten Aufheizrate erfolgen {Cut69b}, und zusätzlich durch aufgebrachten Druck beschleunigt werden {Sch86}. Ebenfalls können isotherme Haltezeiten oder verschiedene Heizraten kombiniert werden, sofern dies, z.B. für das Ausbrennen eines Binders, erforderlich ist. Einen ausführlichen Überblick über die Thematik geben unter anderem German {Ger96}, Rahaman {Rah03} und Kang {Kan05}.



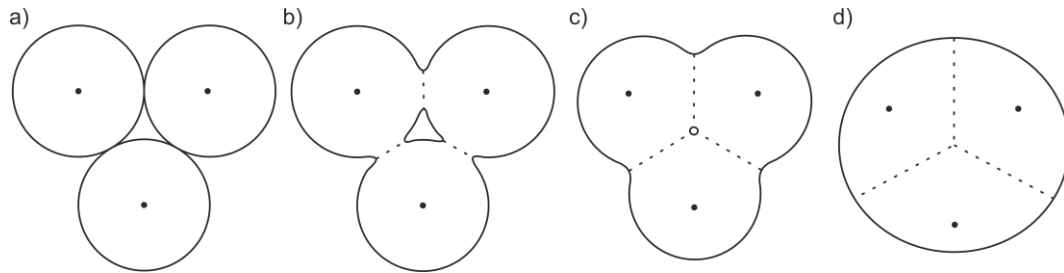


Abb. 3 Schematischer Verlauf des viskosen Sinterns dreier sphärischer Teilchen nach {Rah03} und {Kan05}: a) Grünling mit markierten, ursprünglichen Kugelmittelpunkten, b) Sinterhalsbildung und Bildung zusammenhängender Porosität, c) Verdichtung und Bildung isolierter Poren, d) vollständig verdichteter Sinterkörper.

Die Triebkraft des Sinterns ist das Bestreben der sich berührenden Teilchen ihre gemeinsame Oberflächenenergie zu minimieren {Chi97}. Der dafür notwendige Stofftransport findet in Gläsern mit Erreichen der Glasübergangstemperatur durch viskoses Fließen statt, die dadurch den temperaturabhängigen Haupteinfluss auf die Sinterrate ausübt. Neben der Grenzflächenspannung zwischen Teilchen und der Atmosphäre ist zudem die Korn- bzw. Teilchengröße des verwendeten Materials ein weiterer Einflussfaktor für das Sinterverhalten bzw. die Sinterrate {Cut68} {Chi97}. Die Rate des viskosen Sinterns  $\dot{s}$  kann als Funktion der Oberflächenspannung  $\gamma$ , des Teilchenradius  $R_0$ , eines Teilchengeometriefaktors  $k_f$  und der Viskosität  $\eta$  beschrieben werden {Fre45}:

$$\dot{s} = \frac{3}{8} k_f \frac{\gamma}{R_0 \cdot \eta} \quad (4)$$

Eine feinere Korngröße erhöht aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche die Sinterrate, während eine gröbere Korngröße diese verringert {Ger96} {Pra01}. Ebenfalls kann die Ofenatmosphäre einen signifikanten Einfluss auf das Sintern ausüben {Ber07}. So wirkt Wasserdampf auf das Sintern beschleunigend {Cut69}. Neben sich oberflächlich anlagernde Hydroxyl- {Ito82e} bzw. der Bildung von Silanolgruppen {DSo99} kommt es ebenfalls zu einer diffusiven Wasseranreicherung im Glasvolumen {Sch57} {Wak89} {Rei13}, die nachhaltig die Viskosität senkt {Tom81} {Nog84b} {Tom89} {Jew90} {Dav95} und dadurch die Sinterrate erhöht. Die senkende Wirkung einer Wasseranreicherung auf die Oberflächenspannung des Glases {Par58} ist gegenüber der Viskositätsänderung sehr gering.

Rigide Füllerpartikel beeinflussen den Sinterprozess über die effektive Viskosität. Dabei spielen sowohl der Volumenanteil, Partikelgrößenverteilung, die Geometrie und das Größenverhältnis der Füllerpartikel zu den sinternden Glaspartikeln eine Rolle, als auch die Wechselwirkung der Füllerpartikel untereinander, sowie mit der Schmelze (Benetzbarkeit, Löslichkeit)

{Cut68}. Auch Poren mit geringem Radius können, abhängig von ihrer Geometrie und Oberflächenspannung, wie rigide Füller auf das Fließverhalten wirken {Thi02}. Poren mit größeren Durchmessern oder unregelmäßiger Geometrie wirken dagegen nicht hemmend, sondern meist förderlich auf das Fließverhalten.

Aufgrund der Abhängigkeit der Sinterrate zum Radius und der Form der sinternden Teilchen sowie durch den zusätzlichen Einfluss der Füllerpartikel auf den viskosen Fluss sind vielfach Anisotropien im Schwindungsverhalten von Glasmatrixkompositen zu beobachten. Dies gilt sowohl für verschiedene Anteile sphärischer Füllerpartikel {Rah90} {Boc93} {Dut94}, als auch für Fülleranteile von 10 Vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen in Barium-Magnesium-Alumosilicatglas {Boc99} bzw. von bis zu 35 Vol% plättchenförmigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Barium-Silicatglas {Ebe09}. Ähnliche Beobachtungen machten Tiegs und Becher {Tie87b}, Meek et al. {Mee87} und Hoffmann et al. {Hof89} für Wisker in borhaltigen, sowie Mitomo et al. {Mit93} mit Si-C-Wiskern in Siliconitratgläsern. Gleiches zeigte sich ebenfalls für faserverstärkte Boratgläser {Boc01} {Pas02b}.

Ein zu hoher Fülleranteil verhindert gänzlich ein vollständiges Verdichten {Rah87} {Boc94} {Dut94}, da sich verkantende oder agglomerierende Füllerpartikel im Zuge des Sinterns für die fließende Phase unzugängliche Hohlräume oder starre Perkolationsgerüste ausbilden. Komplexere Geometrien der Füller begünstigen dieses Verhalten (Fasern > Plättchen > Nadeln/Whisker > Sphären). Ist das Füllermaterial vom Glas gut benetzbar, ist es dem viskos fließenden Glas dennoch möglich, nicht vollständig abgeschlossene Hohlräume zu füllen. Besitzt das Füllermaterial keine oder nur eine geringe Benetzbarkeit durch das Glas, bleiben diese Hohlräume als Porosität zurück {Mul07} {Ebe09}.

Die Erhöhung der relativen Viskosität (siehe (5)) tritt aus diesem Grund erst im Verlauf des Sinterns ein, wenn die rigiden Füllerpartikel beginnen miteinander zu interagieren bzw. von der viskosen Schmelze benetzt oder in dieser integriert sind. Erst wenn alle Füllerpartikel vollständig benetzt und ins Gesamtsystem eingebunden sind, erreicht die effektive Viskosität ihren Maximalwert. Beschrieben werden kann dies durch {Mul07}:

$$\eta_{rel}(\rho) = 1 + f(\rho) * (\eta_{rel}^{\infty} - 1) \quad \text{wobei} \quad f(\rho) = \left( \frac{\rho_{rel} - GD}{1 - GD} \right)^{\lambda} \quad (5)$$

$f(\rho)$  charakterisiert hierbei den Verlauf der Verdichtung,  $GD$  entspricht der relativen Gründichte zum Zeitpunkt des Sinterbeginns,  $\lambda$  spiegelt den kinetischen Verlauf der Benetzung des Füllermaterials durch das Glas wider und beträgt meist 2 {Mul07}.  $\eta_{rel}^{\infty}$  steht für die maximal erreichbare relative Viskositätsverschiebung und entspricht im Fall eines vollverdichteten

Sinterkörpers der effektiven Viskosität, sodass sie durch die Einstein-Roscoe-Gleichung (3) substituiert werden kann. Für einen unvollständig verdichteten Sinterkörper entspricht  $\eta_{rel}$  der experimentell gemessenen effektiven Viskosität, sodass durch eine Umstellung von (5) die effektive Viskosität des vollständig verdichteten Sinterkörpers  $\eta_{rel}^{\infty}$  berechnet werden kann:

$$\eta_{rel}^{\infty}(\Phi) = 1 + \left( \frac{\eta_{eff}(\Phi)}{\eta_{Glas}} - 1 \right) * \left( \frac{\rho_{rel-GD}}{(1-GD)} \right)^{-\lambda} \quad (6)$$

Da durch eine unvollständige Verdichtung ebenfalls das Gesamtvolumen des Prüfkörpers ansteigt, reduziert sich der relative Fülleranteil  $\Phi$  entsprechend der erreichten relativen Dichte, was zu einer Verschiebung der Messpunkte zu kleineren Fülleranteilen führt {Bag92} {Deu02} {Thi02}:

$$\frac{\Phi_{Mess}}{1-Porosität} = \Phi_{ideal} \quad (7)$$

$$bzw. \quad \eta_{rel} = 1 - (f * p) \quad (8)$$

Dabei entspricht  $p$  dem Anteil an Porosität und  $f$  einem Faktor, der meist gleich 1 bzw. 5/3 für niedrig viskose Schmelzen, bzw. für die untersuchte Silicatschmelze 8/7 ist {Deu02}. Mit steigendem Durchmesser ändern die Poren ihre Wirkung von rigide und viskositätserhöhend zu verformbar und viskositätssenkend {Man98} {Thi02}.

Eine zusätzliche Schwierigkeit gesinterte Glasmatrixkomposite herzustellen ist, dass aufgrund von zu stark voneinander abweichenden Wärmeausdehnungskoeffizienten ( $\alpha$ ) mechanische Spannungen im Gefüge auftreten können. Ist der  $\alpha_{Füller} < \alpha_{Matrix}$ , so führt dies zu Druckspannungen um die Füllerpartikel herum, wodurch eine Festigkeitssteigerung {Tod99} oder eine verbesserte Thermoschockbeständigkeit {Tie87} {Boc99b} {Cha01} erzielt werden kann. Ist hingegen  $\alpha_{Füller} > \alpha_{Matrix}$ , so können beim Abkühlen aufgrund der resultierenden Zugspannungen um die Füllerpartikel herum Risse entstehen.

## 2.4 Risse in spröden Werkstoffen

Risse treten als Folge mechanischer oder thermischer Belastungen auf.

Das Griffithsche Bruchkriterium für einen ideal spröden Werkstoff besagt, dass in gleichem Maße elastische Energie freigesetzt, wie neue freie Oberfläche(-energie) geschaffen wird {Gri21}. Durch die ins Material eingebrachten Spannungen werden die Bindungen gedehnt bzw. verformt. Übersteigt die eingebrachte Spannung die von den Bindungen aufnehmbare, so brechen die Bindungen, um die Spannung abzubauen und erzeugen eine Bruchfläche {Zar91d}. Die zur Schaffung der neuen Oberfläche aufzuwendende Energie variiert entsprechend der chemischen Zusammensetzung und Struktur, in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit der einzelnen Ionen bzw. Strukturelemente {Sch88}. Eine umfangreiche Beschreibung der Bruchmechanik spröder Werkstoffe findet sich in {Law75} {Wie74} {Hah76} {Law93} {Tom96} {Qui16}.

In Materialien mit isotropen mechanischen Eigenschaften, wie Gläsern, wachsen Risse meist sehr gerichtet. In anisotropen Gefügen (z.B. in Glaskeramiken, Metallen oder Kompositen) werden Risse, aufgrund der an Korn- oder Phasengrenzen wechselnden mechanischen Eigenschaften, oft in ihrem Wachstum behindert. Dieser Effekt kann beispielsweise durch Kristalle oder kristalline Füller, aber auch durch Entmischung im Glas oder Korngrenzen zwischen verschiedenen Kristallphasen hervorgerufen werden. In Abhängigkeit von ihrer Größe, Geometrie und mechanischen Eigenschaften können Risse beim Auftreffen auf eine dieser Mikroinhomogenitäten abgelenkt werden, sich aufspalten oder enden {Dav68} {Ape08} {Ser15}.

Gezielt genutzt werden diese Mechanismen, um ein Risswachstum zu erschweren {Got07}. Beispielsweise kommt dies in Keramiken beim sogenannten "Pinning" zur Anwendung, indem zwei keramische Phasen kombiniert werden, von denen eine eine deutlich höhere Festigkeit aufweist, sodass ein wachsender Riss bei Kontakt mit dieser Phase zum Stehen kommt {Law93}. Ebenfalls kann durch Verzweigung bzw. Auffächern des Risses ein weiteres Wachstum unterbunden werden, da die Energie der Teilrisse im Folgenden nicht mehr ausreicht, um weitere Bindungen zu brechen {Lan70} {Ric96}.

### 2.4.1 Risse in Glas

Die Festigkeit von Gläsern wird maßgeblich von mikroskopischen Oberflächenrissen und deren Wachstum beeinflusst {Cic09} {Wie13}. Vielfältige Studien zum Risswachstum in Gläsern in Flüssigkeiten {Wie70b} {Wie82} {Geh87b}, feuchter Atmosphäre {Wie67} {Wie67b}, im

Vakuum {Wie74b} {Puk09} oder mit verschiedenen Wassergehalten {Kie19} {Wau20} zeigen auf, dass Wasser für das Risswachstum eine Schlüsselrolle einnimmt und vermutlich über den klassischen Michalske-Mechanismus der chemischen Reaktion der Si-O-Si-Bindungen mit Wasser {Mic82} hinausgeht {Ito81} {Tom07} {Cic09} {Wie13c}. Allgemein beeinflusst der Wassergehalt von Gläsern deren Viskosität {Deu03}, Härte {Mar64b} {Tak82} und E-Modul {Ito82d} {LeP06}.

Die infolge eines wachsenden Risses durch das Brechen von Bindungen im Glasnetzwerk geschaffenen neuen Oberflächen sind hoch reaktiv und bestrebt, die gebrochenen Bindungen zu sättigen. Dies ist durch Rekombination einzelner Bindungen {Wie70}, Adsorption mobiler Spezies aus der Atmosphäre, z.B. Wasser {Tom98c} {Tom01b} {Hwa02} {Koi08} bzw. CO<sub>2</sub> {Cer04}, oder Diffusion mobiler Ionen aus dem Glasvolumen möglich. So kann CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre als Carbonat oder Carbonat-ähnliche Struktur temperaturstabil an Quarzglasbruchflächen bis 800 °C gebunden werden {Cer04}. Speziell für gemahlene Glaspulver kann dies beim Sintern durch Zersetzung der Carbonat-ähnlichen Strukturen während oder nach der Verdichtung zu einem Aufblähen der Sinterkörper führen {Age16}. Wasserdampf kann in Form von Silanolgruppen auf Bruchflächen gebunden werden {DSo99}, einen oberflächlichen Wasserfilm ausbilden, oder sogar in der Risspitze kondensieren {Cic08} {Gri08} {Str13c}. Natrium kann aus dem Glasvolumen diffusiv auf den entstehenden Bruchflächen angereichert {Lan91} {Cel07} und durch einen Ionenaustausch in einem dünnen Wasserfilm an der Rissfront gelöst werden {Wie67b}, was zu Druckspannungen {Lan79b} und zu einer diffusiven Wasseranreicherung im oberflächennahen Glasvolumen führen kann {Tom96} {Fet05} {Wie13}. Ebenfalls kann eine Wasseranreicherung zu einem Spannungsabbau im Glasnetzwerk führen, was Studien an Glasfasern gezeigt haben {Lez15} {Sea15}.

Vor allem bei natriumhaltigen Gläsern kann die Anreicherung von Natrium auf der Rissflanke oder Bruchfläche bei erhöhter Luftfeuchtigkeit zu erhöhter Korrosionsaktivität führen {Wat94} {Cel07} {Cic09}. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bei erhöhter Luftfeuchtigkeit auf Glasoberflächen hemisphärische, tropfenförmige Ausscheidungen, auch Präzipitate genannt, bilden {Cel07} {Rae09}. Infolge einer Auslaugung der Glasoberfläche {Ban01} {Ban02} kristallisiert in diesen Präzipitaten Natriumhydrogenkarbonat aus einer übersättigten Lösung {deM09}.

### 2.4.2 Methoden zur kontrollierten Risserzeugung

Für die kontrollierte Erzeugung reproduzierbarer Rissstrukturen in spröden Werkstoffen haben sich verschiedene Methoden als geeignet erwiesen. Als Beispiele sind die Methoden der DCB (engl. Double Cantilever Beam) und DCDC (engl. Double Cleavage Drilled Compression) und die Vickersindentation zu nennen. Bei den Methoden der DCB und DCDC wird ausgehend von einem eingebrachten Anriss bzw. einer Bohrung durch Anlegen einer Kraft ein wachsender Riss erzeugt. Im Vorfeld der Risserzeugung ist für beide Methoden eine aufwendige Probenvorbereitung (Planschleifen, Polieren, Anreizen/Bohren) notwendig. Der entstehende Riss wächst gewöhnlich unterkritisch mit Geschwindigkeiten von  $10^{-12}$  -  $10^{-5}$  m/s. Bei gleichbleibender angelegter Kraft beschleunigt sich die Risswachstumsgeschwindigkeit fortwährend {Wie74}. Das führt schließlich zum überkritischen Risswachstum, wodurch die Probe meist vollständig entlang der Rissflanken halbiert wird, sodass kein Riss mehr für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Die Methoden der DCB und DCDC sind in {Gil60} {Wie74} ausführlicher beschrieben.

Bei der Vickersindentation wird ein pyramidalen Prüfkörper in die Materialoberfläche gedrückt {Sel13} {Kat10}, wodurch in spröden Materialien an den Ecken des Eindrucks oftmals Risse entstehen. Im Gegensatz zu DCB und DCDC ist für die Vickersindentation keine so aufwändige und zeitintensive Probenvorbereitung notwendig, obschon auch für diese Methode die Rissentstehung von der Oberflächengüte abhängig ist {Gro08}. Darüber hinaus können durch einen Vickerseindruck (idealerweise) bis zu vier Risse endlicher Länge und Tiefe innerhalb eines deutlich kürzeren Zeitfensters erzeugt werden. Zudem kann der pyramidale Eindruck an sich als makroskopischer Oberflächendefekt angesehen werden, was die Nachahmung komplexer Rissmuster und Beschädigungen in realen Bauteilen ermöglicht. Aus diesen Gründen wurde die Vickersindentation zur Erzeugung der in dieser Arbeit untersuchten Risse ausgewählt und wird im Folgenden ausführlicher beschrieben.

### 2.4.3 Vickersindentation

Die Vickersindentation zählt allgemein zu den Härtemessverfahren. Hierbei wird eine diamantene, gleichseitige Pyramide mit definierter Kraft für eine bestimmte Haltezeit in das Probenmaterial hineingedrückt. Aus den Diagonallängen des pyramidalen Eindrucks kann die Materialhärte berechnet werden. Für die Prüfung von spröden Werkstoffen erwies sich die Methode zur Härtebestimmung allerdings als fehleranfällig, da vornehmlich an den Pyramidenecken sehr

oft Risse entstehen {Sel13}. Dies ermöglicht aber die Nutzung der Vickersindention für das gezielte Erzeugen reproduzierbarer Rissstrukturen. Die Vickersindention erzeugt von vornherein nur lokal begrenzte Rissstrukturen. Abhängig vom Material können sich an der Probenoberfläche bzw. im Probenvolumen unterschiedliche Risse ausbilden, siehe Abb. 4. Vornehmlich entstehen radiale Risse an den Ecken der ins Material eingedrückten Pyramide, auch bekannt als "Palmqvist Risse". Weiterhin kann es zu von den Pyramidenkanten ausgehenden tangentialen, oder nicht direkt von einer der Ecken ausgehenden sekundären radialen Rissen kommen. Im Volumen wird zusätzlich zwischen lateralen Rissen und Half Penny Rissen unterschieden {Coo90}. Ein Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Rissgeometrien kann über die Messung der Abstände der Risspitze bzw. der Ecke des pyramidalen Vickerseindrucks zu dessen Mittelpunkt getroffen werden. Ist das Verhältnis größer 2,5, so ist von radialen Rissen auszugehen.

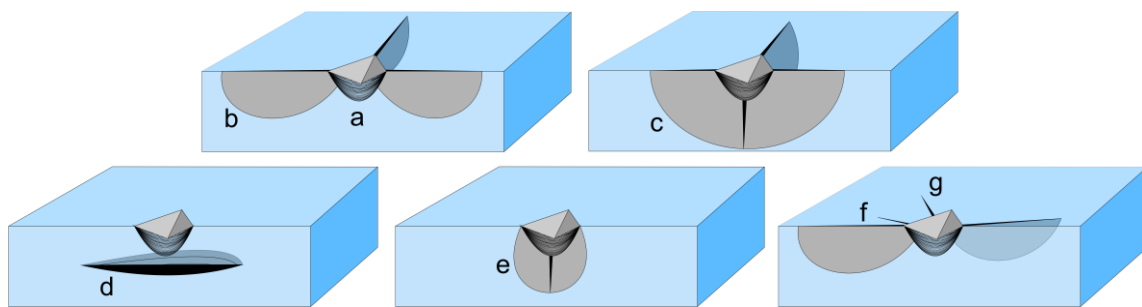


Abb. 4 Mögliche durch Vickersindention entstehende Rissgeometrien nach Cook und Pharr {Coo90}, a) Deformationszone unterhalb des Vickerseindrucks, b) idealer radialer bzw. Palmqvist Riss, c) Half Penny-Riss, d) Lateraler Riss, e) Medianer Riss, f) sekundärer radialer Riss, g) tangentialer Riss

Das Entstehen von Rissen durch die Vickersindention in spröden Materialien ist auf deren geringe plastische Verformbarkeit zurückzuführen. Vielfältige Studien von unter anderem Lawn {Law93} oder Marshall et al. {Mar64} ermöglichen, den Ablauf der Vickersindention in Abb. 5 zu skizzieren. Durch das Eindringen der Vickerspyramide wird das Material verdichtet {Yos07} {Kat10}, kann durch seine geringe elastische und plastische Verformbarkeit die entstehenden Druckspannungen aber nicht adäquat umwandeln oder speichern. Können die Bindungen im Glasnetzwerk, durch eine geringe Vernetzung oder Dichte, ihre Bindungswinkel (z.B. zwischen Si und O) ändern, kommt es zu einer stärkeren Verdichtung {Yos05} {Sel13}. Ist eine Verdichtung aufgrund einer hohen Vernetzung oder Dichte nicht möglich, verdrängt die Vickerspyramide nur Volumen durch viskoses Fließen {Bur04} {Lim15} {Rou15}. So zeigen Raman-Messungen an Kalk-Natron-Silicatgläsern eine Verschiebung des Si-O-Si-Bindungswinkels infolge von Belastung durch Vickersindention, während für Quarzglas keine Veränderung messbar war {Aro79}. Nur ein geringer Teil der eingebrachten Energie wird

elastisch gespeichert und nach der Entlastung wieder frei, was an der veränderten Geometrie und Tiefe des pyramidalen Eindrucks messbar ist (vgl. Abb. 5) {Gre11}. An den Flanken sowie unterhalb des pyramidalen Eindrucks bilden sich Verdichtungszone aus, die nach der Entlastung meist multiple Rissmuster aufweisen. Durch die Druckspannungen auf den eingedrückten Pyramidenflanken versuchen sich diese in den Eindruck hinein zu wölben, dadurch entstehen vornehmlich an den Ecken des Eindrucks Zugspannungen. Das führt dazu, dass bevorzugt dort (radiale) Risse entstehen. Diese wachsen nach ihrem initialen Erscheinen mit etwa  $10^{-4}$  m/s, die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt aber innerhalb weniger Sekunden exponentiell ab {Kie20}. Dennoch können radiale Risse mehrere Stunden messbar weiterwachsen bzw. werden offengehalten, solange die vorhandenen Zugspannungen groß genug sind {Str13}. Zeitlich betrachtet entstehen laterale Risse nach den radialen Rissen unterhalb der Verdichtungszone {Mar82} {Coo93} und teilen fortan gemeinsam den Bereich um den Vickersereindruck in idealerweise vier gleichgroße, unabhängige Volumensegmente, die nur im fernen Volumen am Ende der radialen Risse und direkt an der Pyramidenflanke des Eindrucks noch mit dem Glasvolumen verbunden sind.

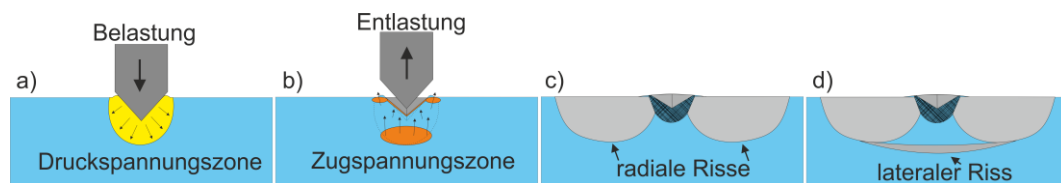


Abb. 5 Schematischer zeitlicher Ablauf der Rissentstehung durch Vickersindention: a) Belastung und plastische Verformung, b) Entlastung, Entstehung der Deformationszone, c) Entstehung der radialen Risse, d) Entstehung des lateralen Risses nach {Mar82} {Cha93} {Coo93}.

Nach Entlastung und Rissbildung bleiben dennoch unterhalb und um den Vickersereindruck herum noch Restspannungen im Material zurück {Mar79}. Diese komplexen Restspannungszonen und deren Verteilung konnten sowohl durch Nano-Indentation {Zen95}, mittels XRD {Lac19}, als auch durch Simulation {Fet05c} {Ker17} näher bestimmt werden.

### 2.5 Konzepte der Rissschließung

Der Begriff der Rissschließung ist als Absolutheit zu verstehen, dass eine vorhandene Beschädigung durch einen Mechanismus oder Prozess wieder vollständig geschlossen wird. Zu diesem Zweck ist in jedem Fall eine fließfähige/mobile Phase notwendig, die das durch den Riss entstandene (leere) Volumen wieder auffüllt {Zwa07}. Um dies zu erreichen, können zwei verschiedene Ansätze unterschieden werden: 1. Die intrinsische Rissschließung, bei der das



geschädigte Material selbst in der Lage ist Risse zu schließen und 2. Die extrinsische Riss-schließung, bei der eine zusätzliche externe Phase zugeführt werden muss, die den Riss wieder auffüllt. Die Folge ist eine Änderung der dortigen Struktur und mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Grundmaterial, weshalb differenzierter von Rissfüllung, anstatt von Riss-schließung zu sprechen ist. Ein ideal intrinsisch geschlossener Riss weist folglich die Eigen-schaften des Grundmaterials auf. Sowohl die intrinsische als auch die extrinsische Riss-schließung müssen durch äußere Einflüsse stimuliert (Energieeintrag) oder ausgelöst (mechanisch Spannungen oder chemische Reaktion) werden. Neben einer oftmals rein thermischen Stimu-lation der Riss-schließung sind aber unter anderem auch der Einsatz eines Elektronenstrahls {Coi10b} oder das Anlegen eines elektrischen Feldes geeignet {Hos12}.

Beispiele für extrinsische Riss-schließung bzw. -füllung sind in eine Matrix eingebettete Mono-mer- Kapseln {Whi01} {Bla10} oder -Hohlfasern {Dry92}, sowie Katalysatoren. Beschädigt ein wachsender Riss eine Kapsel/Faser fließt das Monomer in den Riss hinein und polymeri-siert, sobald es auf den Katalysator trifft. Dadurch wird der Rissfortschritt gestoppt und der Riss gefüllt {Kan15}. In vergleichbarer Weise werden oxidationsanfällige Verbindungen wie SiC {Vir01}, VB {Cal10} oder aufschäumende Polymere {Sno14} ins Gefüge eingebettet. Auch können mobile Spezies wie Aluminium oder Kohlenstoff {Son08} {Che09} zu entstanden De-fekten migrieren und dort Ausscheidungen bilden {vDi18}, die beim Kontakt mit Sauerstoff oxidieren {Gre13}. Die aus der Oxidation resultierende Volumenzunahme verschließt im Fol-genden den Riss.

Eine intrinsische Riss-schließung kann in Polymeren beispielsweise durch die lokale Rekombi-nation von gebrochenen Bindungen mit Hilfe von mobilen Kationenclustern {Rod11} oder thermisch reversible Bindungen {Che03} hervorgerufen werden. Allgemein beginnen nicht vollständig vernetzte Polymere oder Gläser oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur viskos zu fließen. Das viskose Fließen ermöglicht es, die entstandenen Risse wieder zu verschließen bzw. aufzufüllen {Fre45} {Ang91} {Doq15}. Eine intrinsische Riss-schließung in Keramiken und Metallen verläuft vergleichbar {Pet05} und kann über diffusionsgestützte Kornvergrößerung erfolgen {Mit96} {Tav18} {Xin18}. Eine viskose Riss-schließung wäre erst möglich, sobald die kristallinen Gefüge aufschmelzen, wodurch sie allerdings nicht mehr als Keramik oder Me-tall, sondern als Schmelze einzuordnen sind.

## 2.6 Rissschließung in Gläsern und glasig-kristallinen Materialien

Die Rissschließung in Gläsern wird aufgrund ihrer Struktureigenschaften durch die Viskosität gesteuert. Lange et al. {Lan70b} und Wiederhorn et al. {Wie70} haben gezeigt, dass Rissschließung in Gläsern durch ihre spezifische Oberflächenenergie  $\gamma$  gesteuert und durch ihre Viskosität  $\eta$  gedämpft wird. Im speziellen Fall der Gläser kann deshalb der Ausdruck des viskosen Rissschließens (vRs) im deutschen Sprachgebrauch sogar gleichgesetzt werden mit dem Begriff der Riss-„Heilung“. Im Englischen ist dies mit „Crack healing“ bereits gängige Praxis. Der Begriff der Heilung wird dabei aus der Medizin übertragen und kann den Fachtermini angepasst als Prozess einer Gefüge- oder Strukturänderung zur vollständigen Wiederherstellung des ursprünglichen Ausgangszustands durch materialeigene Reparaturmechanismen definiert werden. Die Heilung kann dabei durch externe Maßnahmen nur unterstützt oder beschleunigt, aber nicht direkt hervorgerufen werden. Bleibt dauerhaft eine (lokale) Veränderung mit chemischen oder strukturellen Unterschieden zurück, müsste man von einer unvollkommenen Rissheilung oder im medizinischen Terminus von Vernarbung sprechen. Im Rahmen dieser Arbeit werden alle im Zuge der viskosen Rissschließung ablaufenden Prozesse unter der Abkürzung vRs subsumiert.

Untersuchungen der Rissschließung von Wiederhorn und Townsend an Kalk-Natron-Silicat-Glas haben nachgewiesen, dass sich im Vakuum erzeugte Risse aufgrund der Oberflächenreaktivität, genauer den ungesättigten, gebrochenen Bindungen auf den Rissflanken, partiell wieder verschließen lassen und dadurch eine bis zu 80%ige Rückgewinnung der mechanischen Stabilität zu erreichen ist. Bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasserdampf wird dieser Effekt allerdings stark vermindert {Wie70}. Bei Temperaturen unterhalb von  $T_g$  kann es bei erhöhter Luftfeuchtigkeit zu einer Rissschließung kommen. Holden und Frechette fanden für Kalk-Natron-Silicat Glas 30 kPa als optimale Luftfeuchtigkeit {Hol89}. Sie unterteilten den Vorgang in drei Stufen: 1. Anlagerung von Wasser an die Oberfläche, 2. Entstehung eines oberflächlichen Gelfilm, 3. Abbau der den Riss offenhaltenden Spannungen sowie das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen und 4. Trocknen und der diffusive Abtransport des Gelfilms aus dem geschlossenen Riss {Hol89}. Vergleichbare Beobachtungen machten Lehmann et al. für radiale Risse von Vickersindrücken in einem fluoridhaltigen Glas bei Raumtemperatur und bis zu 85% rF {Leh89}.

Restspannungen und gebrochene Bindungen im Glasnetzwerk können in kurzer Zeit durch eine Wärmebehandlung um  $T_g$  relaxiert werden, was unter anderem Untersuchungen von

Kese oder Gueguen et al. zeigen {Kes06} {Gue08}. Nachgewiesen wurde dies in verschiedenen Untersuchungen unter anderem mittels Raman-Spektroskopie oder Rasterkraftmikroskopie {Nee68} {Sel13}. Speziell für Vickerseindrücke ist die Strukturrelaxation, als Zusammenfassung von Restspannungen und Verdichtung des Glasnetzwerks, an einer Verringerung der Eindrucktiefe und an den Flanken des Eindrucks messbar. Neben dem Abbau von Restspannungen wird die Verringerung der Eindrucktiefe dabei sowohl durch volumenvergrößernde Expansion der vormals verdichteten Bereiche als auch durch viskoses Fließen hervorgerufen {Ans81}. Das Ausmaß und die Anteile von Expansion bzw. viskosem Fließen sind dabei sowohl vom Glastype als auch von der Temperatur abhängig {Yos05} {Yos07} {Rou15}.

Bei makroskopischen Rissen oder Porosität, bei denen die Länge die Tiefe und Breite um ein vielfaches übersteigt, kommt es im Zuge des Schließens oftmals, ausgehend von einzelnen Berührungspunkten beider Rissflanken, zu einer Segmentierung, die zur Ausbildung von zyklisch wechselnden geschlossenen Bereichen und sphärischen Poren führt {Doq15} {Gar17}. Ein ähnliches Verhalten findet sich in Untersuchungen zur Oberflächenminimierung von Flüssigkeitsströmen, auch als Plateau-Rayleigh-Instabilität bekannt {Ray78} {Gla01}, nur dass sich hierbei ein zusammenhängendes Volumen in Einzelsegmente aufspaltet.

Das viskose Schließen von radialen Rissen an Vickerseindrücken wurde unter anderem bereits qualitativ in Kalk-Natron-Silicat- {Gir11}, Magnesium-Calcium-Silicat- {Chl04} und Borosilicat-Gläsern {Wil97} untersucht. Der Vorgang der Risschließung kann nach Hrma in vier Phasen unterteilt werden: Das Abrunden der Rissspitze (“Crack tip blunting”), das Aufweiten oder Aushöhlen (“rounding and grooving“), das Ausbilden von sphärischen Kavitäten, sowie deren Füllen durch viskosen Fluss {Hrm88}. Veranschaulicht ist dies in Abb. 6. Eine ausführliche kinetische Beschreibung des Abrundens der Rissspitze sowie der fortschreitenden Änderung der Aspectverhältnisse des radialen Risses geben {Hir87} {Kes06b} {Kan19}. Einen Nachweis des großflächigen viskosen Volumentransports bzw. -flusses zeigen Chladek et al. anhand der Verschiebung von an den ehemaligen Risskanten entstandenen Kristallen in Diopsid-Glas {Chl04}. AFM-Messungen zeigten, dass es neben dem Aufweiten ebenfalls zu einer Aufwölbung der Risskanten kommt {Chl04}.

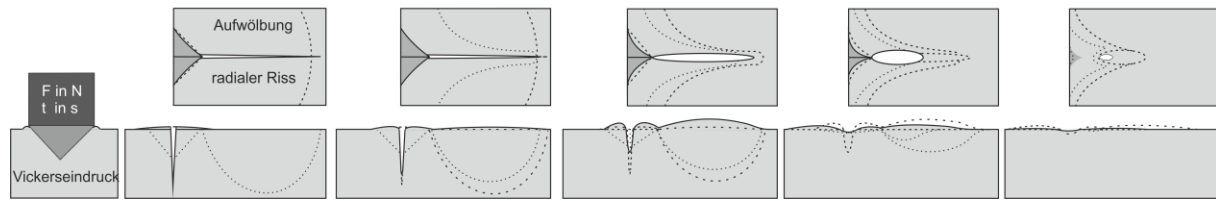


Abb. 6 Schematische Ablauf der viskosen Rissschließung von Vickerseindrücken nach {Hrm88} und {Chl04}; b) Abrunden der Risspitze, c) Ausweiten und Aushöhlen, d) Ausbilden von sphärischen Kavitäten, e) Füllern der Kavitäten.

Wilson und Case {Wil99} sowie Girard et al. {Gir11} zeigten zudem eine beschleunigende Wirkung von wasserhaltiger Atmosphäre auf die vRs von Vickerseindrücken in Kalk-Natron-Silicat Glas. Dies ist in der Folge logisch, da ein erhöhter Wasseranteil in der Atmosphäre über die Anlagerung an der Glasoberfläche {DSo99} und Diffusion ins oberflächennahe Volumen {Tom01b} einen direkten Einfluss auf die für die vRs hauptverantwortliche Viskosität wie auch auf die Oberflächenspannung besitzt. Beide können, in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung, mit steigendem Wasseranteil und durch Temperaturerhöhung stark sinken {Par39} {Par58} {Dav99} {Deu03} {Bau17}, was zu einer Beschleunigung der vRs führt.

Den Ansatz einer kinetischen Beschreibung der allgemeinen vRs geben beispielsweise Xu et al. {Xu12} {Xu14}. Sie verglichen experimentelle Werte mit einem zweistufigen mechanistischen Modell durch die Nutzung einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation sowie Finite-Elemente-Methode und fanden eine Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Rissschließung. Eine kinetische Beschreibung des Schließens radialer Risse von Vickerseindrücken gibt Singh {Sin14}. Sein Modell postuliert, dass die für ein vollständiges Schließen notwendige Zeit  $t_H$  von der Rissgeometrie  $K$ , der freien Grenzflächenenergie zwischen Glas und Atmosphäre  $\gamma$  sowie der Viskosität  $\eta$  abhängig ist {Sin14}:

$$t_H = K \cdot \frac{\eta}{\gamma} \quad (9)$$

Hierbei handelt es sich allerdings nur um eine zweidimensionale Betrachtung, die Risstiefe wird nicht einbezogen, sodass nur Risslänge und -breite in den Geometriefaktor  $K$  eingehen, was als Schwäche des Modells anzusehen ist. Bemerkenswert ist aber, dass das Schließen der radialen Risse dem Mechanismus des viskosen Sinterns gleichgesetzt wird. Dadurch kann die Spitze des Risses bzw. der Rissfront mit dem Kontakt- bzw. Öffnungswinkel sich berührender Kugeln (vgl. Abb. 3) gleichgesetzt werden, schematisch dargestellt in Abb. 7. Somit wäre die Schließungs-, wie auch die Sinterrate direkt abhängig vom Krümmungsradius der Risspitze und sinkt mit dem Abrunden dieser {Kan05}.

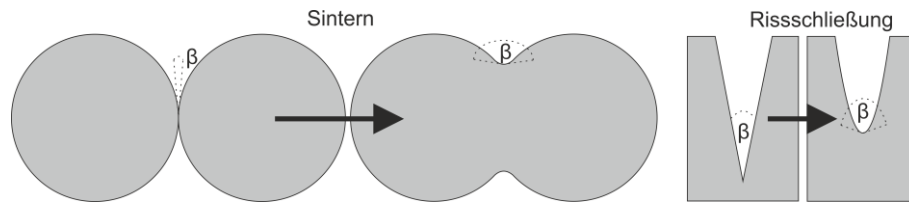


Abb. 7 Schematischer Vergleich der Veränderung des Kontaktwinkels zweier Kugeln beim Sintern nach Frenkel {Fre45} und des Öffnungswinkels einer sich abrundenden Risspitze nach Hrma {Hrm88}.

Für die Risschließung in Glaskeramiken oder Glasmatrixkompositen findet sich nur eine geringe Anzahl an Veröffentlichungen. Diese zeigen eine Risschließung oft auch nur qualitativ, wie beispielsweise in einer Mullit-Keramik mit geringem Restglasanteil {Hvi02}, in Mica-Glaskeramik {Li03}, oder in SiC-Faser-verstärkten Glasmatrixkompositen durch die Rückgewinnung der mechanischen Festigkeit nach 12-stündiger Wärmebehandlung {Boc97c}. Allen Studien ist gemein, dass die Risschließung allein von der Restglasphase mit dem Erreichen bzw. Überschreiten des Glasübergangsbereichs ausgeht {Fre45} {Mac49}, da die kristallinen Bestandteile im Gefüge nicht aktiv am viskosen Fließen teilnehmen. Liu et al. zeigten an einem kristallisierten Lotglas, dass radiale Risse von Vickerseindrücken durch die Restglasphase viskos geschlossen werden können, der pyramidale Eindruck jedoch fast unverändert zurückbleibt {Liu10}. Ausführliche Studien mit gezielt variiertem kristallinen Volumenanteil im glasig-kristallinen Gefüge mit dem Fokus auf deren Einfluss auf die vRs wurden nach dem vorliegenden Kenntnisstand noch nicht umfassend vorgenommen oder veröffentlicht.

### 3. Experimentelles Vorgehen und Methodik

#### 3.1 Synthese und Präparation

##### 3.1.1 Gläser

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Kalk-Natron-Silicat- (NCS) und ein Natron-Borosilicat-Glas (NBS) untersucht. Beide wurden, ausgehend von einer größeren Kandidatenzahl, aufgrund ihrer geringen Kristallisationsneigung, sowie ihrer chemischen Inertheit und der niedrigen Abweichung ihres Wärmeausdehnungskoeffizienten gegenüber  $ZrO_2$  ausgewählt. Die Zusammensetzung des NBS ist dabei zudem angelehnt an real existente Lotgläser {Pas02}.

Das NCS-Glas stand in Form von Objektträgern direkt zur Verfügung (VEB Technisches Glas Ilmenau, Deutschland). Aus den plättchenförmigen Objektträgern der Abmessungen  $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$  wurden nach dem Anreißen mittels eines Diamantschneiders Proben der Maße  $11 \times 11 \times 1 \text{ mm}^3$  manuell gebrochen.

Das NBS wurde aus den Rohstoffen  $SiO_2$  (Elkem ASA, Oslo, Norwegen),  $Na_2CO_3$  (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland),  $H_2B_2O_4$  (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) und stabilisiertem  $ZrO_2$  (3-YTZ-E, Tosoh Corp., Tokio, Japan) hergestellt. Die Rohstoffe wurden in einen 2 l fassenden Platintiegel bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  eingelegt, bei  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Stunde induktiv erschmolzen und innerhalb einer weiteren halben Stunde mit Hilfe eines Platinrührers homogenisiert. Aus der Schmelze wurde zwei Glasblöcke auf eine auf  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmte Stahlplatte gegossen. Der eine wurde in einem Muffelofen von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, der andere wurde zum Fritten in ein Wasserbad gegeben und die Fritte an Luft getrocknet.

Aus dem ersten Block des NBS wurde Plättchen der Abmessung  $11 \times 11 \times 1,3 \text{ mm}^3$  herausgesägt, auf Messinghaltern mittels eines Epoxidharzes aufgeklebt und stufenweise geschliffen bzw. poliert (Struers GmbH, Willich, Deutschland). Verwendet wurden mit Wasser betropfte SiC-Schleifscheiben der Körnung 1200 und 2000 sowie Diamantsuspensionen der Korngröße 9, 3 und  $1 \text{ } \mu\text{m}$  auf Vliesscheiben.

Die Dichte der Gläser wurde über das Archimedes-Prinzip in deionisiertem Wasser bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  mittels einer Präzisionswaage (Kern 770, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland) bestimmt.

### 3.1.2 Glasmatrixkomposite

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Glasmatrixkompositen (GMK) lagen in unterschiedlichen Korn-/ bzw. Partikelgrößenverteilungen vor. Kombiniert wurde das NCS-Glas mit  $\text{ZrO}_2$  verschiedener Partikelgrößenverteilung. Die Auswahl des  $\text{ZrO}_2$  (Zirconiumdioxid) als keramisches Füllmaterial erfolgte aufgrund seiner gegenüber Korund größeren chemischen Beständigkeit gegenüber Glasschmelzen {Pas02b} {Mon04} {Mul09} {Hey12}, des Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (monoklin) bzw.  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (tetragonal) und der Verfügbarkeit in verschiedenen Partikelgrößenverteilungen und Geometrien. Überdies wird stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  üblicherweise als Elektrolyt in der SOFC für den Transport der Sauerstoffionen verwendet {Ngu93}. Zu beachten ist dabei, dass die Umwandlung der tetragonalen Hochtemperatur- in die monokline Tieftemperaturphase eine Volumenzunahme von  $\approx 4\%$  bewirkt {Han00} und für reines  $\text{ZrO}_2$  bei  $1174 \text{ °C}$  auftritt. Um die tetragonale Phase bei Raumtemperatur zu stabilisieren, muss dem  $\text{ZrO}_2$  ein weiteres Metalloxid, wie  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}$ , beigegeben werden, das sich in die vorhandenen Sauerstofflücken einfügt und dort für die notwendigen Gitterverspannungen sorgt {Li94}.

Für die hergestellten GMK wurde durch 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in tetragonaler Kristallstruktur stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  ("grob", TZ-3Y-E, Tosoh Corp., Tokio, Japan), bzw. monoklines  $\text{ZrO}_2$  ("fein", m- $\text{ZrO}_2$ , Mineralmühle Leun, Rau GmbH & Co.KG, Leun, Deutschland) verwendet. Zusätzlich wurden mit 10 Gew%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Kurzfasern (ZYBF-1, Zircar Ceramics Inc., Florida, USA) verwendet. Das Ziel war die homogene Mischung von Glas- und Keramikpartikeln im Vorfeld des Sinterns im Größenverhältnis NCS: $\text{ZrO}_2$  von etwa 1:1 bzw. ein ungleichförmiges Größenverhältnis von etwa 15:1. Zu diesem Zweck musste das NCS im Vorfeld, ausgehend von den vorliegenden Objektträgern, zerkleinert werden. Das im Stahlmörser zerstoßene Glas wurde in die Fraktionen  $250 - 56 \mu\text{m}$ ,  $56 - 42 \mu\text{m}$ ,  $42 - 30 \mu\text{m}$  und  $<32 \mu\text{m}$  gesiebt. Jeweils 7 g Glas der Fraktion  $250 - 56 \mu\text{m}$  wurde mit 7 g deionisiertem Wasser in Mahlbechern (45 ml) mit je 7 Mahlkugeln ( $\varnothing 15 \text{ mm}$ ) aus  $\text{ZrO}_2$  für 5, 10 bzw. 20 min eingewogen (Kern 572, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland) und mit 3400 U/min (Motordrehzahl) in einer Planeten-Mikromühle "pulverisette 7" (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland) gemahlen. Die Partikelgrößenverteilung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel sowie der gemahlene Gläser wurden mit Hilfe eines „Mastersizer 2000“, ergänzt durch „Hydro 2000C“ (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, U.K.) bestimmt. Als Dispersens wurde 0,02 mol%  $\text{Na}_2\text{PO}_2$ -Lösung genutzt.

## Experimentelles Vorgehen und Methodik

Aufgrund des Präparationsaufwandes bei vergleichbarer bzw. höherer resultierender Homogenität wurde eine trockene Mischmahlung anderen geprüften Methoden, wie einer nassen Mischmahlung, einem Mischen über eine Paste oder mittels eines Taumelmischers, vorgezogen. Für die Mischmahlung wurden die eingewogenen Bestandteile aus 6–7 g des für 5 min gemahlene(n) Glases und jeweiligem  $ZrO_2$ -Anteil von 1–63 Vol% nach den obigen Mahlbedingungen für 1 min trocken mischgemahlen, um eine weitere Zerkleinerung der Ausgangspulver zu minimieren. Angestrebt wurden Volumenfülleranteile von 0–60%, abgestuft in 5 Vol%-Schritten. Aufgrund einer anfänglichen Falschmessung der Dichte des Ausgangsglases kam es allerdings zu einer relativen Abweichung der geplanten Volumenanteile um bis zu 13%. Entsprechend sind die tatsächlichen Volumenanteile im Folgenden gerundet aufgeführt.

Zur GMK-Herstellung wurden aus den Pulvermischungen Grünkörper gepresst. Hierbei wurden für die Durchmesser von 5 mm 0,1 g, für 8 mm 0,3 g bzw. für 20 mm 1 g Pulver eingewogen und uniaxial mittels einer Handpresse zweimalig für 30 s mit zwischenzeitlicher 10-sekündiger Entlastung mit 20 MPa gepresst. Die Grünkörper  $\varnothing$  5 mm wurden zur Bestimmung des Sinterendes und für die Bestimmung der Viskositätsfixpunkte in einem Erhitzungsmikroskop aufgeschmolzen (vgl. Abb. 13). Die Grünkörper  $\varnothing$  8 und 20 mm wurden in einem Muffelofen (Nabertherm, Lilienthal, Deutschland) bis zum Schwindungsende gesintert. Die ehemals  $\varnothing$  8 mm Proben wurden für die Zylinderstauchmethode verwendet, die gesinterten ehemals  $\varnothing$  20 mm Tabletten wurden im Anschluss halbiert, geschliffen und bis einschließlich einer 1  $\mu$ m Diamantsuspension stufenweise poliert.

Leider war festzustellen, dass die  $ZrO_2$ -Kurzfasern im Zuge der Mischmahlung stark zerkleinert wurden, sodass deren gesinterte Gefüge nicht von denen der Mischungen des größeren  $ZrO_2$  unterschieden werden konnten (siehe Anhang). Aus diesem Grund wurde von einer weiteren Untersuchung dieser Gefüge abgesehen.

### 3.1.3 Risserzeugung

Für die Untersuchung von Rissen war es im Vorfeld wichtig und notwendig, unterschiedliche Rissgeometrien miteinander zu vergleichen, um ein breites Spektrum an möglichen realitätsnahen Schäden abbilden zu können. Hierzu mussten reproduzierbar endliche Risse erzeugt werden, die idealerweise unabhängig voneinander im Probenvolumen vorliegen.



## Experimentelles Vorgehen und Methodik

Für die Initiierung von Rissen und Rissstrukturen wurden verschiedene mechanische und thermische Methoden getestet. Die Methoden der DCB und DCDC wurden im Vorfeld aufgrund der notwendigen Probenpräparation und des zeitaufwändigen Risswachstums nicht berücksichtigt. Mit Hilfe einer Butangasbrennerflamme (bis  $\approx 1900\text{ °C}$ ) wurden thermische Punktspannungen für den Zeitraum von 0,1 – 1 s in der Probenoberfläche erzeugt, sodass der folgende Thermoschock durch das Abschrecken in Luft zur Rissentstehung führte. Aus dem Bereich der mechanischen Prüfverfahren wurden der Kugelfallversuch, angelehnt an die DIN 52338 {DIN 52338}, aus verschiedenen Höhen (20 – 75 cm) und mit unterschiedlichen Kugelmassen (10 – 50 g), Vickersindrücke und das Zerschlagen der Proben mittels eines Hammers miteinander verglichen. Für die Erzeugung von Vickersindrücken stand eine „Innovatest micro Vickers“ (Innovatest Europe B.V., Maastricht, Niederlande) zur Verfügung. Diese ermöglicht es, eine Kraft von 0,10 – 19,62 N für Haltezeiten zwischen 1 – 60 s auf eine Probe aufzubringen. Vickersindrücke wurden in Reihen von jeweils 10 – 20 im Abstand von 0,6 mm zueinander bzw. im Reihenabstand von 1,5 mm in Proben der Abmaße (10 – 20) x 10 x 1 mm<sup>3</sup> erzeugt. Die Materialhärte der Gläser und GMK wurde durch das Ausmessen der Diagonalen des pyramidalen Eindrucks  $d_1$  und  $d_2$  in mm für die verwendete Kraft  $F = 19,62\text{ N}$  und einer Haltezeit von 10 s durch die Gleichung (10) {Law79} {Seh95} berechnet.

$$HV\ 2 = 1,8544 \cdot \frac{F}{d_1 \cdot d_2} \quad (10)$$

Eine Übersicht der getesteten Verfahren und der damit erzeugten Rissstrukturen ist in Abb. 8 zusammengestellt. Die Rissgeometrie, -wahrscheinlichkeit und -reproduzierbarkeit unterscheiden sich dabei teilweise erheblich.

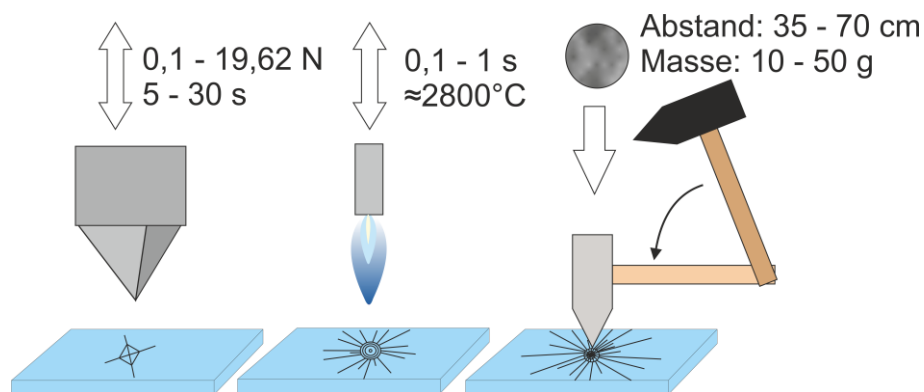


Abb. 8 Übersicht der verwendeten Verfahren zur Risserzeugung und der resultierenden Rissgeometrien durch Vickersindention (links), Brennerflamme (mittig) und Hammerschlag bzw. Kugelfall (rechts).

### 3.1.4 Rissschließung

Für die Untersuchung der Rissschließung wurden isotherme Wärmebehandlungen in drei unterschiedlichen Öfen durchgeführt. Genutzt wurden ein Erhitzungsmikroskop (Leitz, Hesse Instruments, Wetzlar, Deutschland) und zwei modifizierte, ehemalige Dilatometeröfen (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland), von denen einer automatisch und einer manuell zyklierbar waren (TZO bzw. TSO). Die Übertragbarkeit der Ergebnisse wurde anhand verschiedener bei gleicher Temperatur behandelter Proben und Rissschließungsexperimente gegeneinander geprüft und als übertragbar eingestuft. Der Ofen des Erhitzungsmikroskops wurde ausschließlich für Rissschließungsexperimente in den Grundgläsern verwendet.

In allen Fällen wurde die Zeitmessung erst gestartet, nachdem die Proben nach dem Einlegen die Zieltemperatur erreicht hatte. Die Aufheizzeit wurde für die Auftragung des Rissschließungsfortschritts nicht berücksichtigt und lag, abhängig vom Ofen und Probenvolumen, im Bereich von  $\approx 1:32$  min (TZO), 1:40 – 2:10 min (TSO) bzw. 3:13 – 4:12 min (EHM). Dies war abhängig vom Probenvolumen sowie der Dauer des Einlegevorgangs der Proben. Alle in Diagrammen zusammengefassten Probendaten wurden ausschließlich in einem der Öfen wärmebehandelt. Alle verwendeten Öfen sind in Abb. 9 dargestellt.

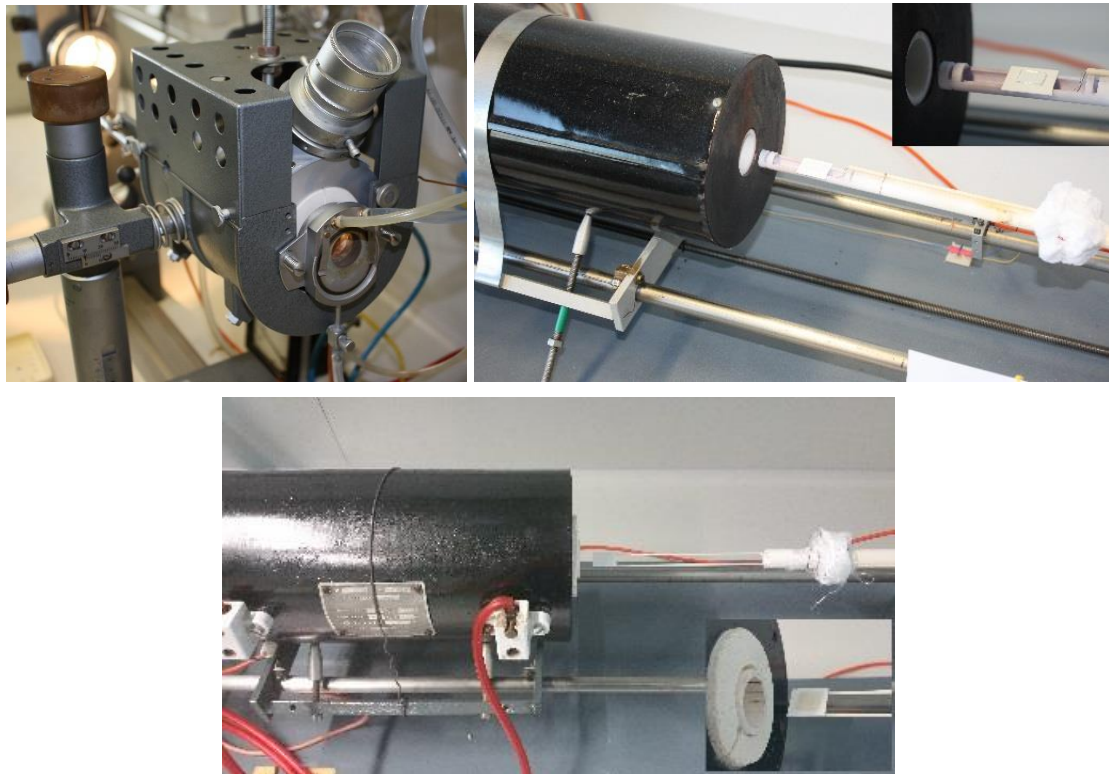


Abb. 9 Für die Sinterung bzw. für die isothermen Wärmebehandlungen genutzte Öfen: Links: Erhitzungsmikroskop, rechts: Zyklierofen, unten: Schiebeofen.

## 3.2 Analyse und Messmethoden

### 3.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die chemischen Zusammensetzungen der Gläser wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) geprüft. Hierzu wird die Probe mit „harter“ Röntgenstrahlung bestrahlt, die kernnahe Elektronen aus ihren Energieniveaus herausschlägt, sodass Elektronen von energiereicheren Niveaus auf deren Plätze zurückfallen. Die dabei emittierte Fluoreszenzstrahlung ist element-spezifisch und kann zur Bestimmung der Probenzusammensetzung genutzt werden. Für die hier durchgeführten Studien wurde eine Zetium Ultimate (Malvern Panalytical B.V., Almelo, Niederlande) mit einer 4 kW Rh Strahlungsquelle verwendet. Untersucht wurden Glaskörper der Kantenlänge um 28 mm und einer Höhe von 4 mm (NCS) bzw. 20 mm (NBS) für jeweils 20 min. Für die Auswertung wurde zusätzlich eine Kalibrierung an einem Borat-haltigen Glasstandard durchgeführt.

### 3.2.2 Röntgenbeugung

Zur Evaluierung einer möglichen Phasenveränderung der  $\text{ZrO}_2$ -Rohmaterialien infolge des Mahlprozesses wurden Diffraktogramme mittels Röntgenbeugung (XRD) an einem D8 ADVANCE Diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) durchgeführt. Gemessen wurde mit Cu K- $\alpha$  Strahlung in  $0,02^\circ$  Schritten für jeweils 2 s im Bereich von  $5 - 80^\circ$ .

### 3.2.3 Differenzthermoanalyse

Zur Bestimmung des thermischen Verhaltens, wie dem Glasübergang  $T_g$ , Kristallisation, Aufschmelzen und andere Phasenumwandlungen, wurde an den untersuchten Gläsern sowie an ausgewählten NCS:ZrO<sub>2</sub>-Mischungen Differenzthermoanalysen (DTA) mit einer „thermobalance TAG24“, (Setaram Instrumentation, Caluire, Frankreich), gekoppelt mit Massenspektrometer (Thermostar, Oerlikon Balzers, Balzers, Liechtenstein) durchgeführt. Gemessen wurden Massen um 35 mg in Platintiegeln an synthetischer Luft. Die Proben wurden mit 10 K/min aufgeheizt und mit 30 K/min abgekühlt. Als Messwert für  $T_g$  wird auf Grundlage der statistischen Untersuchungen von Mazurin {Maz07} {Maz08} die Onsettemperatur des Effekts angegeben.

### 3.2.4 Dilatometrie

Mittels horizontaler Dilatometrie wurden der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ , die dilatometrische Glasübergangstemperatur  $T_{g-Dil}$  sowie der dilatometrische Erweichungspunkt  $T_{ew-Dil}$  bestimmt. Genutzt wurde ein Schubstangendilatometer Netzsch DIL402c (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland). Die zylindrischen Proben der Höhe 25 mm und des Durchmessers 4 – 6 mm wurden im Bereich von 24 – 800 °C mit 10 K/min aufgeheizt.

### 3.2.5 Rotationsviskosimetrie

Mit Hilfe der Rotationsviskosimetrie, im Detail beschrieben in {Raw80} wurden Glasviskositäten im Bereich von  $10^0 – 10^4$  Pa·s gemessen. Zur Verfügung stand ein Rotationsviskosimeter Haake VT 500 (Thermo Haake GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Für die Viskositätsmessung wurden ca. 35 g Glas der Korngröße <1 mm im Platintiegel bei 1200 °C (NCS) bzw. 1300 °C (NBS) aufgeschmolzen. Ein Platinrührer rotierte mit verschiedenen Scherraten (1, 3, 5, 10, 30, 50 und 80 U/min) in der Schmelze (vgl. Abb. 10). Gemessen wurden die resultierenden Umdrehungsgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur, abkühlend in 50 K Schritten von 1300 – 900 °C. Aus diesen lässt sich über die Gleichung (11) die Viskosität der Schmelze errechnen {Hof61}.

$$\eta(T) = f * \frac{M}{n} (T) = \frac{1}{8\pi^2 * j} * \frac{R_1^2 - R_2^2}{R_1 * R_2} * \frac{M}{n} (T) \quad (11)$$

Wobei  $\eta$  = Viskosität in dPa·s,  $f$  = Fließfeldkoeffizient,  $M$  = Drehmoment in Ncm,  $n$  = Scherrate in  $\text{min}^{-1}$ ,  $j$  = Abstand vom Tiegelboden in mm,  $R_1$  = Innenradius Tiegel in mm und  $R_2$  = Radius Rührer in mm.

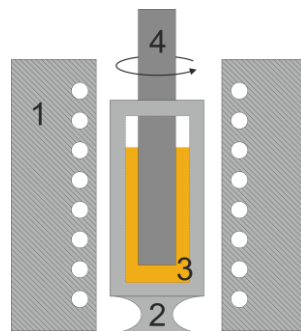


Abb. 10 Schematischer Aufbau der Rotationsviskosimetrie bei der anhand des Widerstands der Schmelze auf einem rotierenden Stempel die Viskosität der Schmelze bestimmt werden kann. (1) Ofen, (2) Tiegel mit (3) Schmelze, (4) rotierender Rührer zur Messung der Scherrate.

### 3.2.6 Balkenbiegemethode

Zur Ermittlung der Viskosität im Bereich von ca.  $10^{12} - 10^8$  Pa·s wurden Proben bei Temperaturen oberhalb  $T_g$  einer Dreipunktbiegung unterzogen. Als Gerät genutzt wurde ein elektronisches Hochtemperatur-Schubdilatometer TMA 801 (Bähr, Deutschland).

Dabei wurde eine konstante Kraft  $F$  mittig auf eine beidseitig polierte Probe der Maße  $14 \times 0,8 \times 12$  mm<sup>3</sup> aufgebracht und die Änderung der Wegstrecke gemessen (vgl. Abb. 11). Die Messung wurde entsprechend der Norm ISO 7884-4 durchgeführt {DIN 7884} sodass die Viskosität über die Gleichung (12) errechnet werden konnte.

$$\log \eta = \frac{g \cdot 10^4 \cdot F \cdot L_s^3 \cdot M_w}{h^3 \cdot b} \cdot \frac{dl}{dt} \quad (12)$$

Dabei ist  $g$  = Erdbeschleunigung ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ),  $F$  = Flächenmoment in  $1/12$ ,  $L_s$  = Stützweite zwischen den Auflagepunkten in mm,  $M_w$  = wirkende Masse ( $34,046 \text{ g}$ ),  $h$  = Probenhöhe in mm,  $b$  = Probenbreite in mm und  $dl/dt$  = zeitliche Änderung der Wegstrecke.

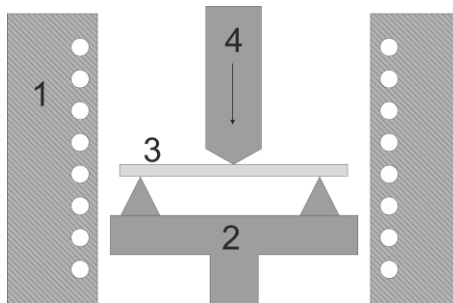


Abb. 11 Schematischer Aufbau der Balkenbiegemethode. (1) Ofen, (2) Probenhalter mit Auflagepunkten, (3) Probe, (4) Stempel zur Lastaufbringung und Messung der Weglänge.

### 3.2.7 Zylinderstauchmethode

Die Zylinderstauchmethode, ausführlich beschrieben in {Var90} und {Bru94}, misst ähnlich wie die Balkenbiegemethode Viskositäten im Bereich von  $10^9 - 10^7$  Pa·s. Dazu wird allerdings eine zylindrische Probe zwischen zwei parallele Plättchen ( $\text{ZrO}_2$ ) gelegt und mit einer Kraft belastet (vgl. Abb. 12). Ein induktiver Wegaufnehmer misst in Abhängigkeit von der Temperatur die Höhenänderung infolge der Stauchung der Probe. Zur Messung wurden die Proben mit  $10 \text{ K/min}$  im Gerät erwärmt und auf isothermen Temperaturstufen mit  $0,2 - 2,1 \text{ N}$  über einen Stempel belastet. Mithilfe der Gleichung (13), basierend auf den Beschreibungen zur Spannungsverteilung in verpressten Glaszylindern {Nad63}, kann daraus die dazugehörige

## Experimentelles Vorgehen und Methodik

Viskosität auch für Weglängen größer weniger Millimeter errechnet werden {Hes88}. Jede Probe ermöglichte somit die Messung von bis zu drei verschiedenen Temperaturstufen.

$$\eta = \frac{10 F}{3 * V \left( \frac{dh}{dt} \right) * \left( \frac{V}{2\pi * h(t)^5} + \frac{1}{h(t)^2} \right)} \quad (13)$$

Hierbei entspricht  $\eta$  = Viskosität in dPa·s,  $dh/dt$  = Höhenänderungsrate in  $\text{ms}^{-1}$ ,  $F$  = Kraft in N,  $h$  = Höhe der Probe,  $V$  = Probenvolumen in  $\text{m}^3$  und  $t$  = Zeit in s.

Aus den Gläsern wurden Proben mit dem Durchmesser 5 mm und der Höhe 5,5 mm mittels eines Innenlochbohrers gewonnen. Für NBS erfolgte dies direkt aus dem gegossenen und entspannten Glasblock. Für NCS wurden dafür im Vorfeld fünf Objektträger für 30 min bei 750 °C (10 K/min) im Muffelofen zusammengesintert, um die erforderliche Probenhöhe zu erreichen. Die zylindrischen Proben aus den GMK-Mischungen wurden trocken, uniaxial zu Grünkörpern des Durchmessers 8 mm und der Höhe 7 – 9 mm gepresst und bis zum erhitzungsmikroskopisch bestimmten Schwindungsende mit 10 K/min gesintert. Anschließend wurden Boden und Deckfläche mittels einer Innenlochsäße parallel abgetrennt und gegebenenfalls mit Schleifpapier (2000er Körnung) entgratet. Die resultierenden zylindrischen Proben maßen 4 – 6 mm x  $\varnothing \approx 5,5$  mm. Für die Zylinderstauchmessungen wurde ebenfalls das elektronische Hochtemperatur-Schubdilatometer TMA 801 (Bähr, Deutschland) verwendet.

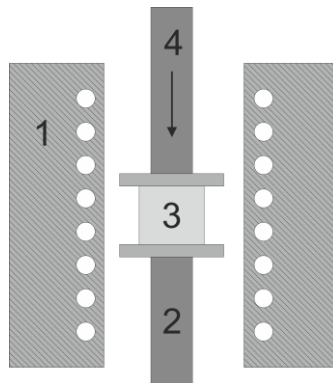


Abb. 12 Schematischer Aufbau der Zylinderstauchmethode. (1) Ofen, (2) untere Probenauflage mit induktivem Wegaufnehmer, (3) Zylindrische Probe, (4) Stempel zur Lastaufbringung mit Kraftmessdose.

### 3.2.8 Erhitzungsmikroskopie

## Experimentelles Vorgehen und Methodik

Bei der Erhitzungsmikroskopie wird die Veränderung der Probensilhouette im Zuge einer Temperaturbehandlung optisch verfolgt. Zu diesem Zweck wird der Ofen des Erhitzungsmikroskops (Leitz, Wetzlar, Deutschland) von einer Lichtquelle durchstrahlt, sodass der Schattenriss der Probe über eine Kamera aufgenommen und mittels einer Bilderfassungssoftware (Hesse Instruments, Wetzlar, Deutschland) ausgewertet werden kann.

Die Auswertungssoftware ermöglicht unter anderem die Messung der Probenhöhe  $h$ , -breite  $d$ , sowie -fläche  $s_F$ , und ermöglicht dadurch die Auftragung der Flächenschwindungskurve über der Temperatur. Die Kenntnis der Probenmasse  $m_{Einwage}$ , der Festkörperdichte  $\rho$  und der gemessenen zylindrischen Geometrie ermöglicht die Berechnung der Sinterdichte  $\rho_s$  mittels (14). Aufgrund der Fehleranfälligkeit der Breitenmessung wird diese durch die Probenfläche zur Volumenberechnung substituiert.

$$\rho_s = \frac{m_{Einwage}}{V_{Zylinder}} = \frac{m_{Einwage}}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h} = \frac{m_{Einwage}}{\frac{\pi \cdot A^2}{4 \cdot h}} \quad (14)$$

Anhand der Schwindungskurve von Gläsern und dazugehöriger Schattenrisse können die Temperaturfixpunkte des Schwindungsbeginns (S0), des Sinterendes (SE), des Erweichens (EW), der Sphären- (SP), sowie der Halbkugelform (HK) und des Fließpunkts (FP) bestimmt werden (vgl. {DIN 51730}). Eine typische Flächenschwindungskurve und die dazugehörigen Schattenrisse sind in Abb. 13 dargestellt. Diesen Fixpunkten kann nach Scholze {Sch62} und Pascual {Pas01} {Pas05} jeweils eine bestimmte Viskosität zugeordnet werden (siehe Tab. 1). Für diese Arbeit wurden Schwindungsbeginn (S0) und -ende (SE) zusätzlich um die Punkte bei 1%iger Flächenschwindung nach dem Beginn (S0 1%) sowie vor dem Ende (SE 1%) des Schwindens ergänzt. Durch diese Ergänzung ist eine differenziertere Darstellung möglich, da die genaue Festlegung des Schwindungsbeginns bzw. -endes besonders im Fall von sehr flachen Kurvenverläufen eine erhöhte Varianz aufweist.

Tab. 1 Zuordnung von Viskositäten zu erhitzungsmikroskopischen Fixpunkten.

Fixpunkt	S0	SE	EW	SP	HK	FP
log $\eta$ in Pa·s nach {Sch62}	11,0	9,2	7,1	-	5,6	5,1
log $\eta$ in Pa·s nach {Pas05}	10,1	8,8	7,3	6,4	5,1	4,4

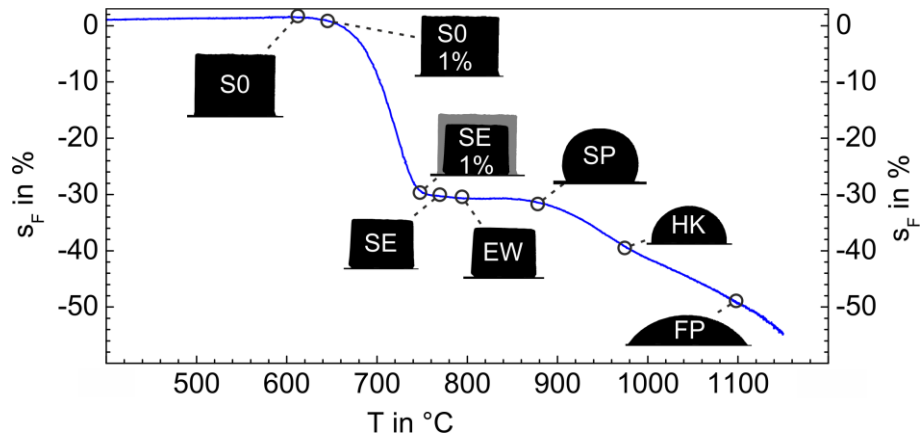


Abb. 13 Erhitzungsmikroskopisch aufgenommene Schattenrisse im Verlauf der Flächenschwindung  $s_F$  zur Ermittlung der Viskositätsfixpunkte: Schwindungsbeginn (SO), 1%ige Flächenschwindung (SO 1%), Schwindungsende (SE), 1% vor Schwindungsende (SE 1%), Erweichungspunkt (EW), sphärische Form (SP), Halbkugel- (HK) und Fließpunkt (FP) am Beispiel vom NCS Glas.

Für die erhitzungsmikroskopischen Messungen wurde gemörstertes Pulver der Korngrößenfraktion 32 – 40  $\mu\text{m}$  der Gläser bzw. hergestellte GMK-Pulvermischungen mit 20 MPa für 2 x 30 s uniaxial, trocken gepresst. Der gepresste, zylindrische Grünkörper mit einer Höhe von 4 – 5 mm und einem Durchmesser von  $\approx 5$  mm wurde im Erhitzungsmikroskop mit 15 K/min bis 400 °C und anschließend 10 K/min bis zum Aufschmelzen bzw. bis maximal 1400 °C aufgeheizt.

### 3.2.9 Bildgebung und -analyse

Für lichtmikroskopische Auf- und Durchlichtuntersuchungen stand ein Jenapol Lichtmikroskop mit der bildgebenden Software „Aquinto“ Version 5.10 (Carl Zeiss AG, Jena, Deutschland) zur Verfügung. Des Weiteren konnte ein konfokales Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) LEXT OLS 4100 (Olympus K.K., Tokio, Japan) für die Bildgebung genutzt werden. Eine Laserlichtquelle der Wellenlänge 400 – 420 nm ermöglicht zusätzlich die Aufnahme des Höhenprofils, sowie, aufgrund der Transparenz der Glasproben und Höhenverstellbarkeit der Strahlfokussierung, ein Abbilden von im Volumen befindlichen oberflächennahen Defekten.

Elektronenmikroskopische Studien wurden mit einem Environmental Scanning Electron Microscope „ESEM-FEG“ (Philips-XL 30, Eindhoven, Niederlande) durchgeführt. Genutzt wurden ein GSE-Detektor bei 15 kV Beschleunigungsspannung in einer Wasserstoffatmosphäre von 4 – 6 Torr. Die untersuchten Proben wurden nicht bedampft.

Das Vermessen der Rissgeometrie und die Bestimmung von Phasenanteilen im Gefüge mittels Binarisierung erfolgte mit der frei verfügbaren Bildauswertungssoftware „ImageJ“ {Sch12}.



### 3.2.10 Bestimmung der Rissgeometrie

Ein durch einen Vickerseindruck erzeugter radialer Riss besitzt eine dreidimensionale räumliche Ausdehnung. Diese ist am Beispiel eines radialen (Palmqvist) Risses in Abb. 14 schematisch dargestellt.

Die Risslänge  $L$  entspricht der Strecke zwischen der Risspitze und der Ecke der Vickerspyramide. Die Rissbreite  $B$  wurde jeweils auf der Hälfte der Risslänge bestimmt, an dem sie im Zuge des Aufweitens ihren Maximalwert aufweist. Bedingt durch die Auswertungssoftware musste für den Abgleich von Grauwerten ein Toleranzbereich eingefügt werden, sodass nicht das Maximum der Aufwölbung für die Rissbreitenmessung nutzbar war (siehe Abb. 14b). Für die, im Vergleich zur Risslänge, sehr klein initiale Rissbreite  $B_0$  erwiesen sich die genutzte Licht- bzw. Laser-Scanning-Mikroskopie als limitiert. Die Methoden der Rasterkraftmikroskopie oder Röntgentomografie ermöglichen vergleichsweise eine genauere Bestimmung von  $B_0$  {Bur04} {Lac19}, standen aber nicht zur Verfügung. Die Risstiefe  $H$  ist (licht-) mikroskopisch nur über Umwege bestimmbar. Tomografie bietet hierfür eine zerstörungsfreie Alternative, stand aber im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde für die lichtmikroskopische Messung der Risstiefe eine Bruchfläche entlang radialer Risse erzeugt, sowie Anschleife angefertigt (siehe Abb. 15). Für die Klassifizierung der vom Vickerseindruck ausgehenden Risse wurden zusätzlich die Abstände der Mitte des pyramidalen Eindrucks zur Ecke  $a$  bzw. zur Risspitze  $c$  bestimmt.

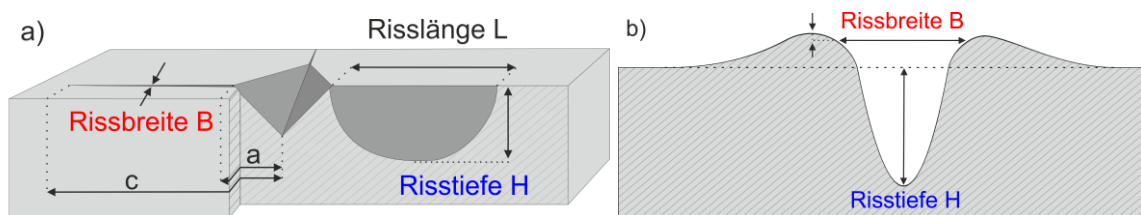


Abb. 14a): Schematisches Modell der Geometrie eines Vickerseindrucks mit radialen Rissen der Länge  $L$ , Breite  $B$  und der Tiefe  $H$ , b): Schnitt durch die Rissbreite nach partieller Aufwölbung der Rissflanken

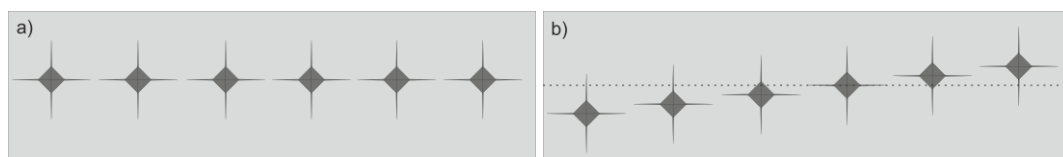


Abb. 15 Schematische Darstellung der Präparation zur Bestimmung der Ursprungsgeometrie von Vickerseindrücken, a): durch Brechen entlang einer Linie aus radialen Rissen, b): durch Anschleifen.

## Experimentelles Vorgehen und Methodik

Zur Prüfung der statistischen Auswertung der Messwerte wurde das Boxplot-Verfahren zur Identifikation statistischer Ausreißer verwendet {Tuk77}. Ausgehend vom Median der sortierten statistischen Menge wird der 1,5-fache Abstand zwischen dem oberen und unteren Quartil an deren Ober- bzw. Untergrenze hinzugerechnet. Die so eingegrenzte Menge der Werte wird als statistisch verwendbar angesehen. Werte außerhalb der gesetzten Grenzen gelten als Ausreißer und entfallen aus der statistischen Menge. Zur Bestimmung der statistischen Verteilung der Messwerte wurden Häufigkeitsverteilungen angefertigt.

### 3.2.11 Risswahrscheinlichkeit

Ein Maß zur Beurteilung des Bruchverhaltens von spröden Werkstoffen ist die Ermittlung der Rissentstehungswahrscheinlichkeit  $\Psi$ . Diese wird in Abhängigkeit zur aufgetragenen Kraft und Haltezeit aufgetragen. Hierzu werden Kraft bzw. Haltezeit einzeln variiert und die Anzahl der an den Pyramidenecken auftretenden radialen Risse ins Verhältnis zur maximal möglichen Anzahl ins Verhältnis gesetzt. Gezählt wird dabei ein radialer Riss pro Ecke der Vickerspyramide, selbst wenn es mehrere geben sollte, sodass es maximal vier pro Eindruck geben kann {Kat10}. Dies wurde für die Kräfte 0,098 - 19,62 N bzw. Haltezeiten von 5 s, 10 s, 20 s, sowie 30 s durchgeführt und mittels Licht- und Laser Scanning Mikroskopie überprüft. Den Ergebnissen der Rissentstehungswahrscheinlichkeit folgend wurden 19,62 N und eine Haltezeit von 10 s für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

### 3.2.12 Probenlagerung

Um die Vergleichbarkeit der untersuchten Proben sicherzustellen, wurden Proben mit und ohne Vickerseindrücke verschiedenen Reinigungsmethoden (Wasser, Ethanol, trocken), Temperaturbehandlungen (120 °C,  $T_g$ ) und Lageratmosphären ( $\approx 10 - 100$  % Luftfeuchtigkeit bei 21 - 25 °C) ausgesetzt. Die so behandelten bzw. ausgelagerten Proben wurden teilweise über mehrere Wochen hinweg in Zeitintervallen von 6 - 48 h mikroskopisch auf Veränderungen hin untersucht. Genutzt wurden hierfür Exsikkatoren, konstante, voll klimatisierte Laboratmosphäre und eine mit feuchter Druckluft spülbare Box der Abmaße 30 x 20 x 10 cm<sup>3</sup>.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Materialien

Aus den Vorversuchen an verschiedenen Glas-Füller-Kombinationen (siehe Anhang) wurden die zwei in Tab. 2 aufgeführten Glaszusammensetzungen sowie  $ZrO_2$  als keramisches Füllmaterial für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. Die physikalischen und thermischen Kenndaten sind in Tab. 3 und Tab. 4 aufgelistet. Als Gläser wurde ein Natrium-Calcium-Magnesium-Silicat-Glas (NCS) und ein Natrium-Borosilicat-Glas (NBS) verwendet. Beide Gläser wurden aufgrund ihrer Kristallisationsstabilität und ihrer zu  $ZrO_2$  ähnlichen thermischen Ausdehnung ausgewählt. Abb. 16 zeigt die DTA-Messkurven beider Gläser. Mit Ausnahme von  $T_g$  konnten keine weiteren thermischen Effekte bis 1000 °C gemessen werden.

Vom  $ZrO_2$  wurden zwei verschiedene Partikelgrößenverteilungen verwendet. Die Messung der Partikelgröße des TZ-3Y-E, im weiteren Verlauf als "fein" bezeichnet, beträgt laut Datenblatt 0,04  $\mu m$ . Da die Messung der Partikelgrößenverteilung um den Faktor fünf größer ist, muss entweder von Agglomeraten ausgegangen werden oder es muss aufgrund der geringen Größe eine gerätespezifische Abweichung zugrunde liegen.

Tab. 2 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser NCS und NBS ermittelt durch RFA.

Glas	Zusammensetzung in mol% (elementspezifischer, relativer Fehler bis 5%)										
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	andere
NCS	67,50	-	0,50	14,97	0,26	10,11	6,66	-	-	-	-
NBS	62,46	17,50	0,04	14,74	0,01	-	0,01	0,15	0,06	4,92	0,11

Tab. 3 Thermische und physikalische Kennwerte der untersuchten Gläser, ermittelt durch DTA, Dilatometrie und die Archimedes-Methode.

Glas	$T_g$ in °C	$T_{g-Dil}$ in °C	$T_{ew-Dil}$ in °C	$\alpha_{300}$ in $10^{-6} K^{-1}$	$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>
NCS	538 ± 3	536 ± 2	607 ± 2	9,18 ± 0,09	2,5 ± 0,1
NBS	561 ± 2	559 ± 2	615 ± 2	7,47 ± 0,09	2,3 ± 0,1

Tab. 4 Thermische und physikalische Kenndaten des  $ZrO_2$ -Rohmaterials entsprechend der jeweiligen Datenblätter, bzw. ermittelt durch Partikelgrößenanalyse.

Füller	Bezeichnung	Struktur (Datenblatt)	$\alpha_{300}$ in $10^{-6} K^{-1}$	$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	D <sub>10</sub> in $\mu m$	D <sub>50</sub> in $\mu m$	D <sub>90</sub> in $\mu m$
m-ZrO <sub>2</sub>	"grob"	monoklin	7,0 ± 0,1	5,50 ± 0,01	0,88	11,26	39,46
TZ-3Y-E	"fein"	tetragonal	10,5 ± 0,1	6,05 ± 0,01	0,19	0,86	2,54

## Ergebnisse

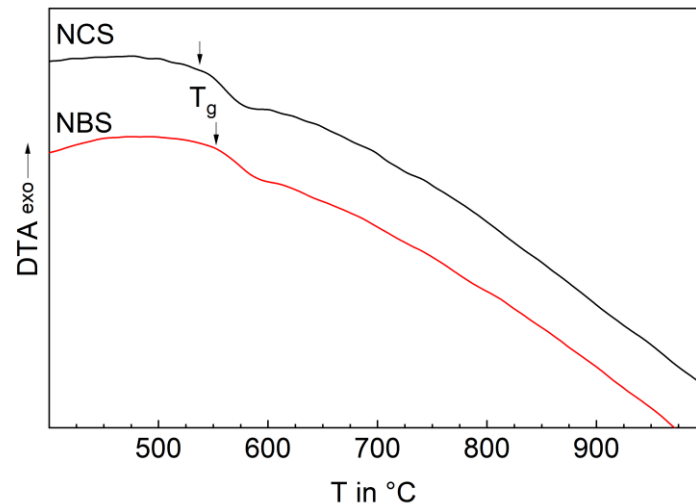


Abb. 16 DTA-Kurve von reinem NCS (schwarz) und NBS (rot) Glas, Aufheizrate 10 K/min.

Mit dem Ziel, die Partikelgrößenverteilung des Glases der des  $ZrO_2$  anzupassen, wurde das NCS nass in deionisiertem Wasser gemahlen. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind in Tab. 5 aufgeführt. Eine Mahldauer von 5 min erwies sich dabei als ausreichend, um eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung von Glas und "grobem"  $ZrO_2$  im Vorfeld der gemeinsamen trockenen Mischmahlung zu erhalten.

Tab. 5 Partikelgrößenverteilung des nass gemahlten NCS.

Mahldauer in min	D <sub>10</sub> in $\mu\text{m}$	D <sub>50</sub> in $\mu\text{m}$	D <sub>90</sub> in $\mu\text{m}$
5	2,17	12,09	36,37
10	1,88	10,96	31,45
20	1,49	5,75	17,54

In Abb. 17 sind Diffraktogramme der  $ZrO_2$ -Rohstoffe und 1-minütige Mischmahlungen von NCS und 40 Vol% „grobem“ bzw. 23 Vol% „feinem“  $ZrO_2$  aufgetragen. Zum Vergleich wurden die Signale der idealen kristallinen Struktur von monoklinem (PDF 01-081-1314) und tetragonalem  $ZrO_2$  (PDF 01-081-1544) hinzugefügt. Deutlich wird, dass das „grobe“  $ZrO_2$  vollständig monoklin vorliegt. Im „feinen“  $ZrO_2$  sind sowohl monokline als auch tetragonale Anteile nachweisbar. Die 1-minütige Mischmahlung scheint die kristalline Struktur nicht zu beeinflussen, was bedeutet, dass es zu keiner schadensinduzierten Umwandlung von tetragonaler zu monokliner Struktur kommt. Die geringere Signalintensität ist durch den verringerten Anteil in der Glas- $ZrO_2$ -Mischung bedingt.

## Ergebnisse

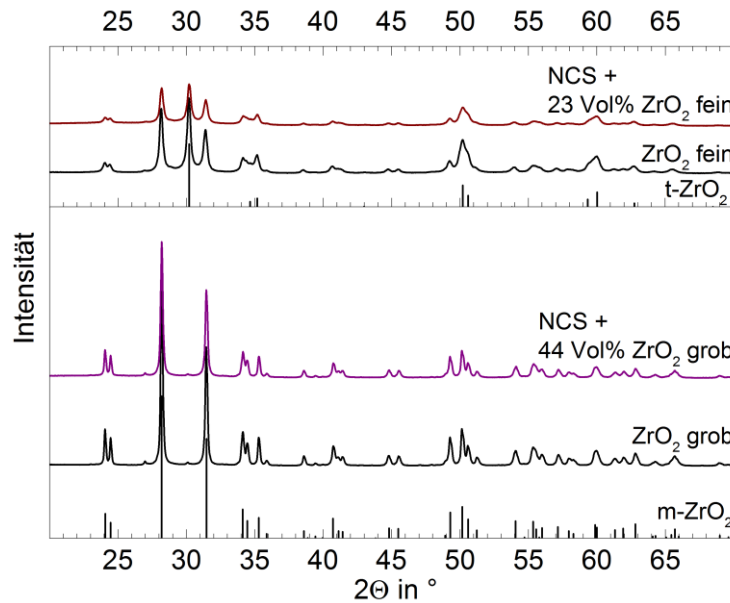


Abb. 17 XRD von ZrO<sub>2</sub> vor und nach 1-minütiger Mischmahlung mit NCS zur GMK-Herstellung.

Das Aufheizen der GMK-Pulvermischung, dargestellt in Abb. 18, zeigt ein Ausgasen von Wasser und CO<sub>2</sub>. Der Gasstrom an Wasser schwächt sich bis 600 °C kontinuierlich ab, wie auch der des CO<sub>2</sub> bis 833 °C, punktuelle Ausnahmen sind lokale Maxima um 230 °C und 482 °C. Oberhalb 833 °C steigt das CO<sub>2</sub>-Signal bis 1170 °C um eine halbe Größenordnung an. Dieser Anstieg verstärkt sich mit Erreichen des endothermen DTA-Peaks von 1181 – 1240 °C nochmals.

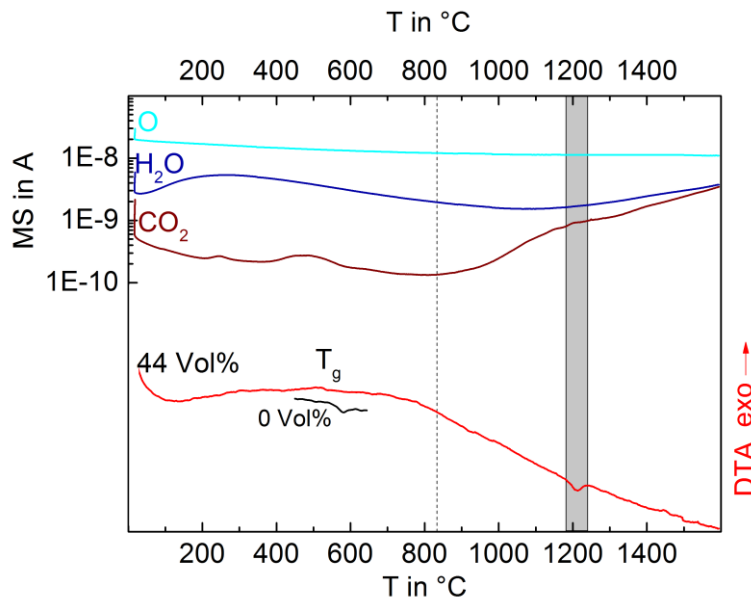


Abb. 18 Thermische Analyse des GMK aus NCS und 44 Vol% grobem ZrO<sub>2</sub> mittels DTA und gekoppelter Massenspektroskopie, Aufheizrate 10 K/min.

## 4.2 Sintern

Diese Kapitel untersucht das Sinter- bzw. Schwindungsverhalten des NCS Glases und der GMK aus NCS und  $ZrO_2$  mittels Erhitzungsmikroskopie. Es zeigt sich für steigende Fülleranteile eine Abnahme der Sinterrate und damit eine deutliche Verschiebung bzw. Verlängerung des Sintervorgangs zu höheren Temperaturen. Zudem zeigt sich ca. ab 1172 °C eine deutliche Erhöhung der Sinterrate sowie mit einem Fülleranteil ab 33 Vol% beginnend bei etwa 1250 °C eine Vergrößerung der vormals geschwundenen Probengeometrie.

### 4.2.1 Schwindungskurven

Der Verlauf der erhitzungsmikroskopische Flächenschwindung  $s_F$  ist für die GMK aus NCS und grobem (Abb. 19) bzw. feinem  $ZrO_2$  (Abb. 20) bei Aufheizraten von 10 K/min über der Temperatur aufgetragen.

Das NCS zeigt nach dem Sinterbeginn bei 650 °C einen sehr linearen/glatten Verlauf der Flächenschwindung  $s_F$ . Auch steigt  $s_F$  zwischen Erweichungspunkt und dem Erreichen der sphärischen Form nur geringfügig an und endet mit dem Überschreiten dieser wiederum moderat linear fallend. Zu beachten ist hierbei, dass nach dem Erreichen des Erweichungspunktes keine Zylinderform mehr vorliegt und dadurch die Fläche ansteigt.

Mit zunehmendem Fülleranteil verlängert sich das Sintern hin zu höheren Temperaturen und der Flächenanstieg bis zum Erreichen der sphärischen Form wird deutlicher. Dennoch ist ein Sinterende in Form eines (kurzzeitigen) Plateaus bestimmbar. Für hohe Fülleranteile oberhalb 33 Vol% zeigt sich ab etwa 1194 °C ein neuerlicher teils sehr starker Anstieg der Probenfläche. Der GMK mit 63 Vol%  $ZrO_2$  zeigt einen deutlichen Anstieg der Sinterrate bei dieser Temperatur, bevor auch für diesen die Probenfläche wieder ansteigt.

Im Vergleich zum groben  $ZrO_2$  zeigt bereits die Zugabe von 3 Vol% der feinen Korngröße eine deutliche Verlängerung der Schwindungskurve zu höheren Temperaturen. Diese entspricht in etwa der von 17 Vol% des groben  $ZrO_2$ . Ab einem Fülleranteil von 12 Vol% zeigt sich zudem eine Erhöhung der Sinterrate während der Schwindung. Für 12 Vol% liegt diese bei 710 °C, bzw. für 17 und 23 Vol% um 760 °C. Diese höhere Rate entspricht aber sehr gut den Sinterraten der GMK mit geringeren Fülleranteilen. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Schwindung vorher nur verzögert abläuft. Für 23 Vol% zeigt sich wiederum ein drastischer Anstieg der Probenfläche ab ca. 1300 °C.

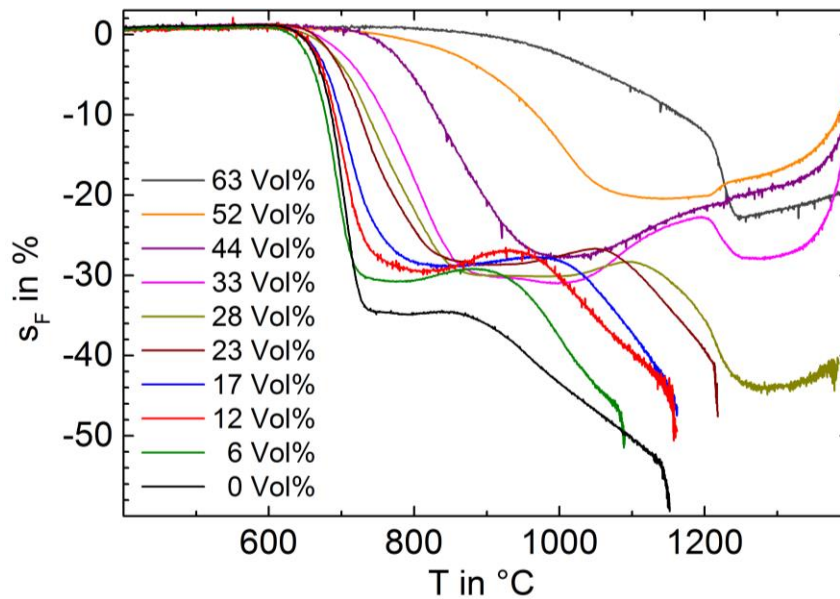


Abb. 19 Erhitzungsmikroskopische Flächenschwindungskurven der sinternden GMK aus NCS und 0 – 63 Vol% „grobem“  $ZrO_2$ , aufgeheizt mit 10 K/min.

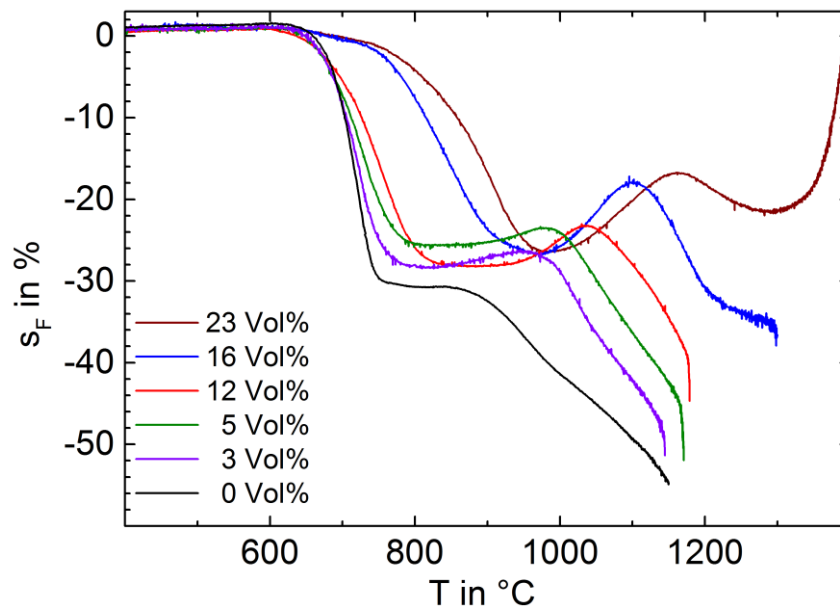


Abb. 20 Erhitzungsmikroskopische Flächenschwindungskurven der sinternden GMK aus NCS und 0 – 23 Vol% „feinem“  $ZrO_2$ , aufgeheizt mit 10 K/min.

#### 4.2.2 Erhitzungsmikroskopische Fixpunkte

In Abb. 21 sind die Silhouetten der GMK aus NCS und 0 – 52 Vol%  $ZrO_2$  an den für die Viskositätsmessung signifikanten Punkten während des Aufheizens mit 10 K/min zusammengestellt. Es zeigt sich mit steigendem Fülleranteil eine Verschiebung der signifikanten Punkte hin zu höheren Temperaturen, wie schon der Verlauf der Flächenschwindungskurven in Abb. 19 und Abb. 20 erahnen ließ.

## Ergebnisse

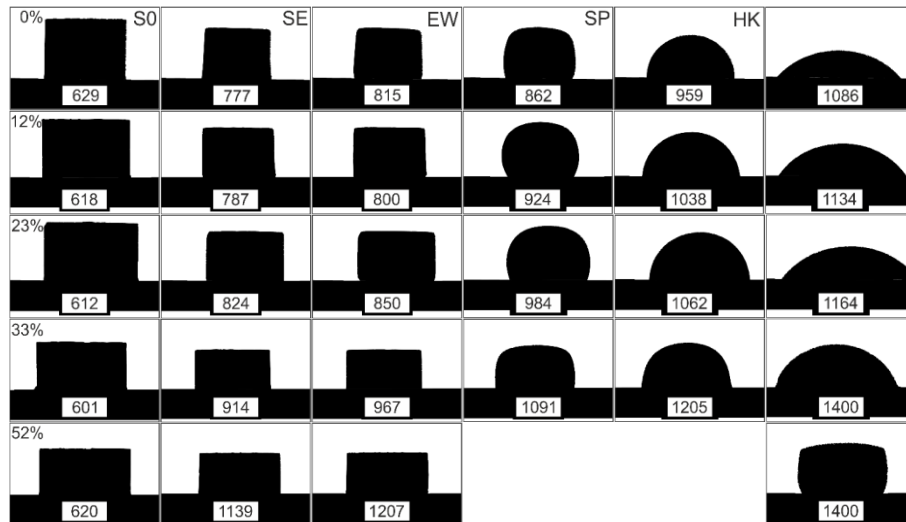


Abb. 21 Erhitzungsmikroskopisch aufgenommene Schattenrisse der signifikanten Probenformendes Sinterbeginns S0, -endes SE, der Erweichung EW, der sphärischen SP, sowie der Halbkugelform HK und des Fließens bzw. des Messungsendes während des Aufheizens mit 10 K/min für GMK aus NCS und 0, 12, 23, 33 und 52 Vol% grobem ZrO<sub>2</sub>. Angegebene Temperatur in °C.

Die Verschiebung der erhitzungsmikroskopischen Fixpunkte aus Abb. 21 ist nochmals in Abb. 22 grafisch dargestellt. Mit Ausnahme des Schwindungsbeginns verschieben sich die Fixpunkte mit zunehmendem Fülleranteil hin zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebung ist allerdings nicht für alle gleich stark. Der Sinterbeginn verschiebt sich erst oberhalb 33 Vol% grobem ZrO<sub>2</sub> leicht zu höheren Temperaturen, die erreichte 1%ige Schwindung aber bereits ab 23 Vol%. Für weniger als 12 Vol% grobes ZrO<sub>2</sub> ist bis einschließlich der sphärischen Form gar keine Temperaturerhöhung bzw. sogar für 6 Vol% eine leichte Temperatursenkung beobachtbar. Für steigende Volumenanteile ab 12 Vol% steigt die Temperatur der signifikanten Punkte ab dem Sinterende exponentiell an, wobei der Anstieg für alle Fixpunkte in etwa gleich groß ist.

Für als Füller verwendetes feines ZrO<sub>2</sub> (Abb. 23) steigen die Temperaturen bis einschließlich des Sinterendes nicht oder nur sehr leicht für Fülleranteile kleiner 17 Vol% an. Erweichungs- sphärischer- und Halbkugelpunkt steigen mit erhöhtem Fülleranteil gleichsam annähernd monoton an. Der Abstand zwischen Schwindungsbeginn (S0) und 1%iger Schwindung (S0 1%) veranschaulicht zudem die anfängliche Sinterrate des Grünkörpers. Dieser Abstand wächst mit steigendem Fülleranteil beginnend bei 23 Vol% erst sehr schwach und fortlaufend stärker an, was gut die in Abb. 19 sichtbare Verringerung der Sinterrate abbildet. Für das Schwindungsende (SE) und die dort abgezogene 1%ige Schwindung (SE 1%) zeigte sich, mit Ausnahme von 63 Vol% GMK, keine erkennbare Änderung der Differenz beider Punkte.

Im Vergleich beider Füller liegen die Fixpunkte für feines ZrO<sub>2</sub> höher. Mit steigendem Anteil vergrößert sich diese Differenz, am Beispiel von SE, von 40 K für 6 Vol% auf 120 K für 22 Vol% zunehmend. Ausgenommen sind dabei nur die Temperaturen des Sinterbeginns und



## Ergebnisse

der 1%igen Schwindung bis zu einem Anteil von 12 Vol%, bei denen die Fixpunkte im Bereich der Messunsicherheit übereinstimmen.

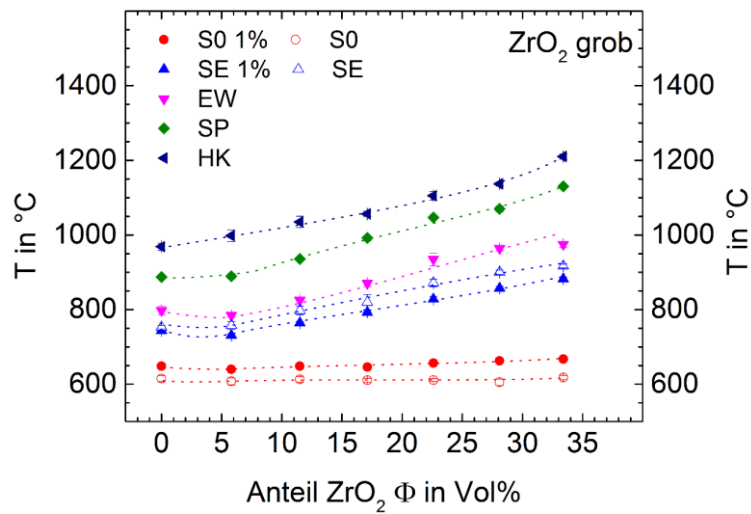


Abb. 22 Erhitzungsmikroskopische Fixpunkte (vgl. Abb. 13) für GMK aus NCS und grobem ZrO<sub>2</sub>: Schwindungsbeginn (S0), 1%ige Flächenschwindung (S0 1%), Schwindungsende (SE), 1% vor Schwindungsende (SE 1%), Erweichungspunkt (EW), sphärische Form (SP) und Halbkugelpunkt (HK); vgl. Abb. 19 u. Abb. 20. Gestrichelte Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf nach.

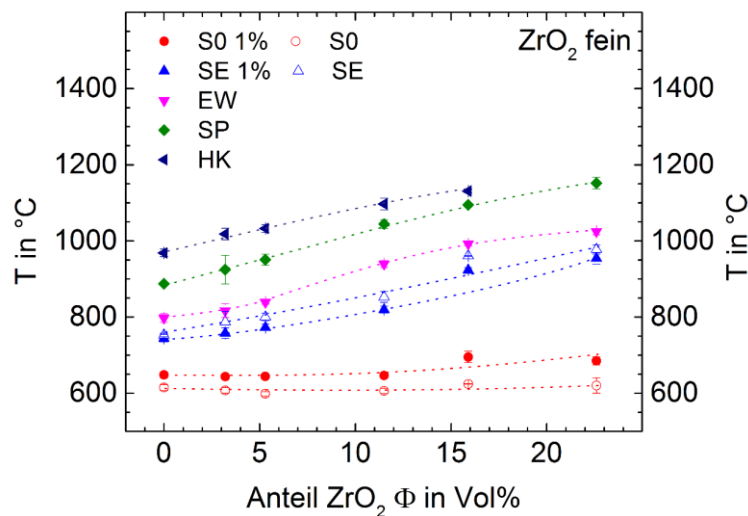


Abb. 23 Erhitzungsmikroskopische Fixpunkte (vgl. Abb. 13) für GMK aus NCS und feinem ZrO<sub>2</sub>: Schwindungsbeginn (S0), 1%ige Flächenschwindung (S0 1%), Schwindungsende (SE), 1% vor Schwindungsende (SE 1%), Erweichungspunkt (EW), sphärische Form (SP) und Halbkugelpunkt (HK); vgl. Abb. 19 u. Abb. 20. Gestrichelte Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf nach.

### 4.2.3 Sintergefüge

## Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die vollständig gesinterten Gefüge anhand von polierten Anschliffen mikroskopisch untersucht und charakterisiert. Die erreichbare Dichte sinkt mit steigendem Fülleranteil. Die Füllerpartikel bzw. -agglomerate wachsen dagegen und verringern ihre Abstände zueinander, sodass sich Glasmatrix-gestützte Gefüge zunehmend lokal in Füller-gestützte Gefüge wandeln.

Abb. 24 zeigt Anschliffe von bis zum Schwindungsende gesinterten Gefügen aus NCS und grobem  $ZrO_2$  (vgl. Abb. 19). Deutlich wird eine statistische aber keine homogene Verteilung des  $ZrO_2$  im gesinterten Gefüge. Vormalige Glaskörner sind auch nach dem Sintervorgang durch die Ablagerung des  $ZrO_2$  an deren ehemaligen Korngrenzen noch zu erahnen. Dennoch liegen die kristallinen Füllerpartikel statistisch zufällig verteilt und nicht großräumig agglomeriert in einer kontinuierlichen Glasmatrix vor. Somit ist die Struktur sehr ähnlich einem oberflächenkristallisierenden Glas. Mit zunehmendem  $ZrO_2$ -Anteil zeigt sich eine feinere Gefügestruktur. Das legt den Schluss nahe, dass der zusätzliche keramische Anteil abrasiv wirkt und die Zerkleinerung der Glas- wie auch der Füllerpartikel fördert. Dies wird zusätzlich dadurch begünstigt, dass das  $ZrO_2$  nicht als massive Partikel, sondern offenbar als Hartagglomerate vorliegen. Nach geologischen Kriterien sind die Gefüge als polymodal matrixgestützt mit scharfkantig eckigen Füllern geringer Kugeligkeit zu beschreiben {Tuc85}.

Die Gefüge bis einschließlich 17 Vol%  $ZrO_2$  sind annähernd vollständig verdichtet und weisen nur einen geringen Anteil an isolierten Poren mit Durchmessern kleiner  $5\ \mu\text{m}$  auf. Oberhalb von 17 Vol% steigt die Anzahl und der Durchmesser isolierter Poren im Gefüge mit dem Fülleranteil an. Die 52 und 63 Vol% GMK zeigen eine stark erhöhte unregelmäßige Restporosität mit Porendurchmessern bis etwa  $50\ \mu\text{m}$  und waren dadurch nicht für die geplanten Rissschließungsversuche verwendbar. Der hohe Anteil an Porosität unterbindet das reproduzierbare Erzeugen von Vickerseindrücken und Rissen, wie auch deren Schließung. Versuche die Restporosität durch die Nutzung eines Vakuumofens oder verlängere Sinterdauern zu reduzieren, haben sich als erfolglos erwiesen.

Bis zu einem Fülleranteil von 52 Vol% zeigt sich keinerlei chemische Wechselwirkung zwischen Glas und Füllerpartikeln. Für 63 Vol%  $ZrO_2$  weisen die Füllerpartikel nach Schwindungsende allerdings eine deutlich gerundete Form auf, was ein klares Anzeichen für ein Lösen des  $ZrO_2$  im Glas ist. Dadurch ist die Verdichtung in diesem Fall nicht mehr als reines viskoses, sondern als Flüssigphasen- oder reaktives Sintern einzustufen.

## Ergebnisse

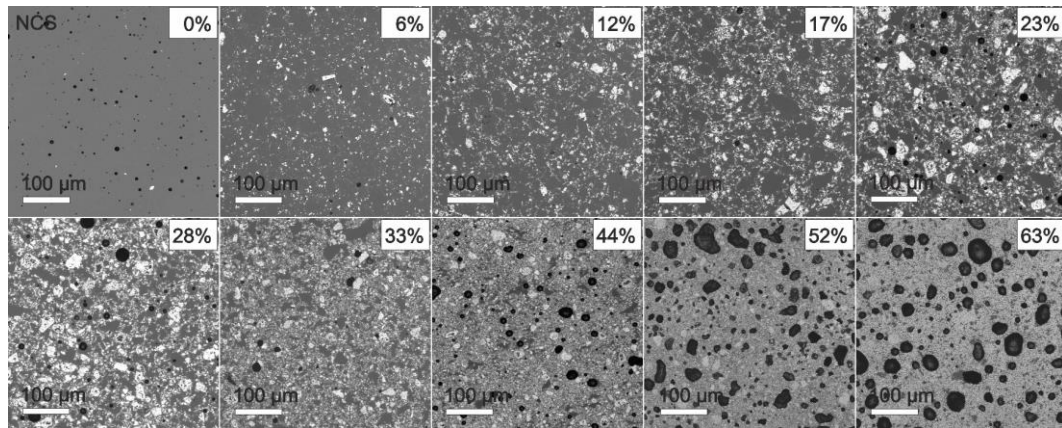


Abb. 24 Anschliffe gesinterter (SE) GMK aus NCS und 0, 6, 12, 17, 23, 28, 33, 44, 52 bzw. 63 Vol% „grobem“  $ZrO_2$ .

Bei der Kombination von NCS und „feinem“  $ZrO_2$ , dargestellt in Abb. 25, zeigen sich noch deutlicher netzartige Strukturen. Das  $ZrO_2$  umlagert die ehemaligen Glaskörner und grenzt diese voneinander ab. Mit zunehmendem Fülleranteil wird diese Trennschicht dicker. In dieser Trenn- oder Grenzschicht liegen die  $ZrO_2$ -Partikel allerdings nicht isoliert vor, sondern sind wiederum, wie in Abb. 24 sichtbar, in eine Glasmatrix eingebunden. Mit steigendem Fülleranteil treten vermehrt einzelne, verhältnismäßig sehr große, Glaspartikel auf. Denkbar ist, dass sich im Zuge der Mischmahlung die feineren Füllerpartikel um die Glaspartikel herum agglomerieren und als bewegliche Hülle abscheren, sodass es zu keiner fortschreitenden Zerkleinerung der Glaspartikel mehr kommt. Ein signifikanter Anstieg der Porosität ist bis zu einem Fülleranteil von 23 Vol% nicht festzustellen. Erkennbare Poren sind von  $ZrO_2$ -Partikeln umlagert. Das ist ein Hinweis darauf, dass diese Bereiche aus  $ZrO_2$ -Agglomeraten hervorgegangen sind.

Nach geologischen Kriterien sind die Gefüge bis zu einem Fülleranteil von 12 Vol% noch als matrixgestützt anzusehen, da die Grenzschicht aus  $ZrO_2$  zu dünn ist, um einen gefügebestimmenden Einfluss auszuüben. Die  $ZrO_2$ -Partikel sind zu klein, um über ihre Form klar urteilen zu können. Ab 12 Vol% erreicht die Grenzschicht um die ehemaligen Glaskörner eine relevante Dicke, sodass sie als kontinuierlich und dreidimensional stützendes Perkolationsgerüst angesehen werden kann. Deshalb kann das gesinterte Gefüge als effektiv korngestützt beschrieben werden. Die verbliebenen größeren glasigen Bereiche wäre deshalb nicht mehr primär als Matrix anzusehen, sondern als (zweite) scharfkantige, eckige Füller polymodaler Verteilung und geringer Kugeligkeit.

## Ergebnisse

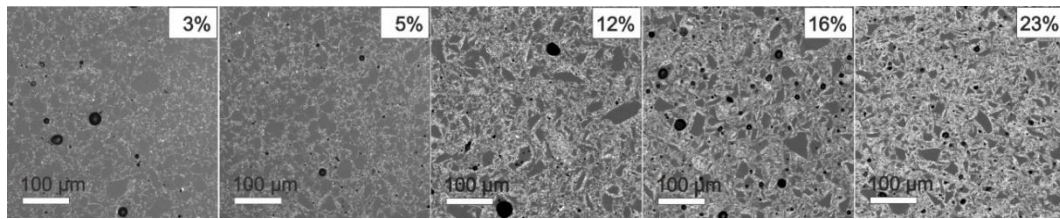


Abb. 25 Anschliffe gesinterner (SE) GMK aus NCS und 3, 5, 12, 16 bzw. 23 Vol% „feinem“  $ZrO_2$ .

In Tab. 6 sind die gesinterten Gefüge hinsichtlich ihrer relativen Dichte und ihres Fülleranteils hin untersucht und die Ergebnisse zusammengestellt worden. Verglichen werden die Messwerte aus der Erhitzungsmikroskopie und Bildanalyse der polierten Gefüge mittels Grauwertanalyse. Die relativen Dichten der Sinterkörper weichen für beide Methoden im Rahmen der jeweiligen Fehler leicht ab, sind aber dennoch gut vergleichbar. Die durch Bildanalyse errechneten relativen Dichten sind meist etwas größer als die erhitzungsmikroskopisch bestimmten.

Die Analyse der Fülleranteile gestaltete sich, speziell für die feinen  $ZrO_2$ -Partikel, schwieriger. Aufgrund der Transparenz des Glases war das Setzen der Grauwertgrenze teilweise fehleranfällig. Mitunter war nicht klar festzustellen, ob Füllerpartikel direkt an, oder, von einer transparenten Glasschicht bedeckt, unterhalb der polierten Oberfläche lagen. Aus diesem Grund sind die Messwerte der Bildanalyse größer als die erhitzungsmikroskopischen.

Aus den aufgetragenen Daten wird mit steigendem Fülleranteil ein ebenfalls steigender Anteil an Restporosität deutlich. Dieser ist aber bis zu einem Anteil von 44 Vol%  $<10\%$ , sodass die Gefüge bis dorthin als dicht gesintert anzusehen sind. Für höhere Fülleranteile steigt die Restporosität stark an, sodass diese nicht mehr als voll verdichtet angesehen werden können. Weiterhin ist für 52 bzw. 63 Vol% der Porendurchmesser mit durchschnittlich 9,6 bzw. 11,7  $\mu m$  nicht mehr vernachlässigbar klein, wie für die GMK mit geringerem  $ZrO_2$ -Anteil ( $<2,5 \mu m$ ).

Als Mittel der Gefügebeschreibung ist ebenfalls die mittlere freie Weglänge  $\zeta$  zwischen kristallinen Bereichen bzw. Poren angegeben. Genutzt wird die mittlere Weglänge gewöhnlich zur Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße in vollkristallinen z.B. metallischen Gefügen, indem man die Anzahl der Korngrenzen auf die gemessene Länge bezieht. Hier beschreibt die freie Weglänge  $\zeta$  den mittleren Abstand zwischen zwei Füllerpartikeln. Aufgrund der inhomogenen Gefüge der GMK mit feinem  $ZrO_2$  beschreibt  $\zeta$  dort den Abstand zwischen zwei Partikelagglomeraten, was gleichsam dem Durchmesser der umschlossenen Glasbereiche entspricht. Innerhalb der  $ZrO_2$ -Partikelagglomerate ist  $\zeta < 1 \mu m$  und dadurch grafisch nicht bestimmbar.

## Ergebnisse

Der Durchmesser der Füllerpartikel bzw. -agglomerate  $\delta$  wurde ebenfalls bestimmt. Die mischgemahlene groben ZrO<sub>2</sub>-Füllerpartikel sind bis auf sehr wenige Ausnahmen (vereinzelt bis 20  $\mu\text{m}$ ) deutlich kleiner als in ihrer Ausgangsgröße. Mit steigendem Anteil im GMK steigt ihr gemessener Durchmesser leicht von rund 2 auf 6  $\mu\text{m}$  an. Für GMK ab 44 Vol% waren, aufgrund der geringen Restglasphase zwischen den Füllerpartikeln keine verlässlichen Daten zu erheben. Das feine ZrO<sub>2</sub> ist nach dem Sintern im Gefüge in Agglomeraten zusammengelagert, die den für das Rohmaterial gemessenen D<sub>90</sub> Wert von 2,54  $\mu\text{m}$  (Tab. 4) mit steigendem Fülleranteil deutlich überschreiten.

Tab. 6 Relative Dichten  $\rho_{\text{rel}}$  und Fülleranteile  $\Phi$  der GMK nach dem erhaltungsmikroskopischen Sinterende (SE), ermittelt aus Anschliffen in Abb. 24 und Abb. 25. Freie mittlere Weglänge zwischen zwei kristallinen Bereichen bzw. Poren  $\zeta$ ; Anzahl an Proben/Messungen:  $\rho_{\text{rel}} = 3 - 6$ ,  $\Phi = 14 - 19$ ,  $\zeta = 27 \times \approx 620 \mu\text{m}$ ,  $\delta \approx 150$ .

Name ZrO <sub>2</sub> in Vol%	$\rho_{\text{rel}}$ bei SE in %		ZrO <sub>2</sub> -Anteil $\Phi$ in Vol%		Freie Weglänge $\zeta$ in $\mu\text{m}$		$\delta$ Füller in $\mu\text{m}$
	EHM	Bildanalyse	Einwaage	Bildanalyse	Füller	Pore	
0	96 ± 2	97 ± 2	-	-	$\infty$	211	-
grob							
6	99 ± 1	96 ± 5	5,8 ± 0,1	6 ± 1	28 ± 6	457	2 ± 1
12	98 ± 1	98 ± 1	11,5 ± 0,1	12 ± 3	20 ± 4	510	3 ± 2
17	96 ± 2	98 ± 1	17,1 ± 0,1	17 ± 1	16 ± 3	347	4 ± 2
23	92 ± 1	97 ± 1	22,6 ± 0,1	22 ± 1	14 ± 3	177	7 ± 4
28	93 ± 1	97 ± 1	28,1 ± 0,1	28 ± 1	12 ± 3	252	6 ± 4
33	91 ± 3	97 ± 2	33,4 ± 0,1	32 ± 1	10 ± 1	187	6 ± 4
44	91 ± 1	94 ± 1	43,8 ± 0,1	45 ± 1	5 ± 1	135	-
52	85 ± 1	86 ± 2	52,2 ± 0,1	52 ± 2	<2	55	-
63	83 ± 3	81 ± 2	63,1 ± 0,1	63 ± 1	<1	77	-
fein							
3	96 ± 1	99 ± 1	3,2 ± 0,1	3 ± 2	11 ± 2	305	2 ± 1
5	94 ± 1	99 ± 1	5,3 ± 0,1	6 ± 3	16 ± 3	180	2 ± 1
12	94 ± 2	97 ± 1	11,5 ± 0,1	12 ± 2	15 ± 4	140	3 ± 1
16	97 ± 1	96 ± 1	15,9 ± 0,1	17 ± 2	9 ± 2	100	5 ± 2
23	95 ± 3	96 ± 1	22,6 ± 0,1	23 ± 1	7 ± 1	108	8 ± 4

### 4.3 Viskosität

#### 4.3.1 Viskosität der Gläser

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der keramischen Füllerpartikel auf die effektive Viskosität des GMK betrachtet. Es zeigt sich keine stetige exponentielle Steigerung der Viskosität mit steigendem Fülleranteil, vielmehr ist oberhalb von 17 Vol% grobem  $ZrO_2$  ein deutlich ver-ringerter Viskositätsanstieg zu beobachten.

Die Viskositätsverläufe der untersuchten Gläser sind in Abb. 26 dargestellt. Zu deren Messung wurden die Balkenbiege- und Zylinderstauchmethode sowie die Rotationsviskosimetrie verwendet. Gefittet wurden die Messwerte mit der Vogel-Fulcher-Tammann Gleichung für NCS mit  $-2,6 + (4457,9 / (T - 231,3))$  und für NBS mit  $-0,8 + (2086,1 / (T - 401,3))$ . Deutlich wird der steilere Verlauf des NBS, das somit als kürzeres Glas anzusehen ist, da es bei gleicher Temperaturänderung eine größere Viskositätsänderung erfährt als das NCS. Ergänzt wurden zusätzlich die DTA-Messwerte von  $T_g$ . Diesen wurde, übereinstimmend mit {Zar91b} {Maz07} {Maz08}, die Viskosität  $10^{12}$  Pa·s zugeordnet. Für die  $T_g$ -Messung mittels DTA wurde allerdings eine Aufheizrate von 10 K/min sowie eine Abkühlrate von 30 K/min genutzt, im Gegensatz zu den anderen genutzten Methoden, die isotherm messen. Deshalb war nicht auszuschließen, dass Restspannungen im Glas Abweichungen der gemessenen  $T_g$  verursachen. Die Messwerte von  $T_g$  liegen aber auf den aus den isothermen Messwerten erzeugten Fitkurven der anderen Methoden.

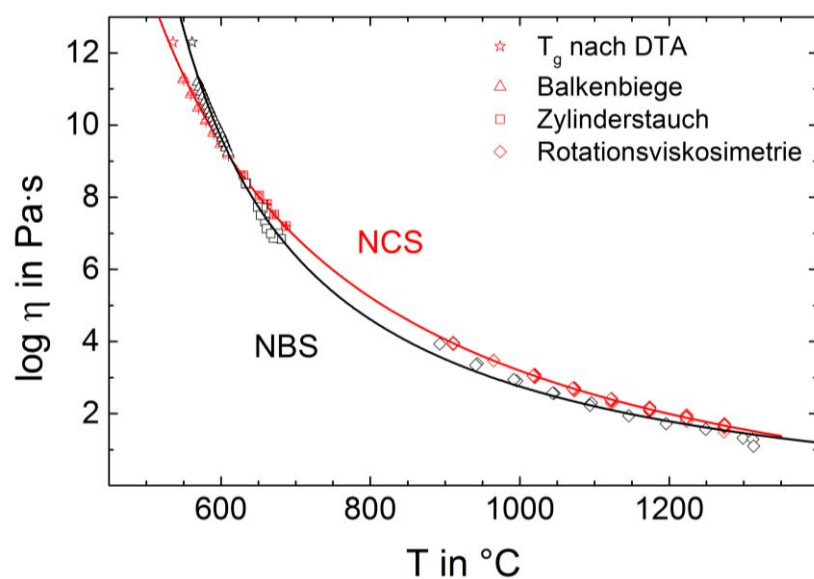


Abb. 26 Viskositätsverlauf der untersuchten Gläser NCS (rot) und NBS (schwarz) gefittet mit  $-2,6 + (4457,9 / (T - 231,3))$ , bzw.  $-0,8 + (2086,1 / (T - 401,3))$ .

## Ergebnisse

Für die Bestimmung der Viskosität von Borat-haltigen Gläsern mittels Rotationsviskosimetrie war zu beachten, dass Bor während der Messung abdampfen kann. Untersuchungen von Heide et al. zeigen, dass Bor, bei Abwesenheit von Wasser, ab einer Temperatur von 1050 °C bzw. bereits ab 800 °C als  $\text{NaBO}_2$  zunehmend verdampft {Hei96}. Ein Verdampfen von Bor (und Natrium) aus der Schmelze hat eine Viskositäts-erhöhung zur Folge. Dies würde mit zunehmender Messdauer die Messwerte der stufenweise abkühlenden, dünnflüssigen Schmelze (1400 °C) immer stärker verfälschen. Um eine systematische Abweichung auszuschließen, wurde die Viskosität in stündlichen Messungen bei 1250 °C überprüft. Es konnte keine signifikante Abweichung über den Geräte-/Methodenfehler hinaus festgestellt werden. Dennoch wurde für den VFT-Fit nur der Temperaturbereich von 1000 – 1200 °C verwendet.

Für beide Gläser weicht der mittels DTA gemessene  $T_g$  gegenüber der gefitteten Viskositätskurve leicht zu höheren Temperaturen ab. Grund hierfür kann die verwendete Korngröße sein, die durch unzureichenden Kontakt mit der Tiegelwand eine leicht verzögerte Signalaufnahme verursacht hat. Durch wiederholte Messungen feinerer Korngrößen wurde eine geringe Verschiebung hin zu geringeren Temperaturen (-5 K) festgestellt. Der Messpunkt entspricht dem des 5 min gemahlten NCS Glases aus Tab. 5.

### 4.3.2 Viskosität der GMK

Zur Bestimmung der Viskositätsverläufe der GMK war nur die Zylinderstauchmethode anwendbar. Deren Messergebnisse sind in Abb. 27 dargestellt. Zur Orientierung des Viskositätsverlaufs der GMK wurde die gefittete Viskositätskurve des NCS entlang der Viskositätsachse verschoben.

Bereits ein Volumenanteil von 6% grobem  $\text{ZrO}_2$  bewirkt eine geringe Erhöhung der Viskosität gegenüber dem füllerefreien NCS. Bis 23 Vol% verstärkt sich die Viskositäts-erhöhung mit steigendem Fülleranteil exponentiell. Anschließend zeigt sich nur noch eine etwa lineare Erhöhung der Viskosität mit zunehmendem Fülleranteil. Erst ab 44 Vol% kam es zu merklichen Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen, was die Fehlerbalken verdeutlichen. Für die übrigen Messungen betrug der Fehler 0,2 Pa·s bzw. 2 K, sodass die Fehlerbalken von den Messpunkten im Diagramm verdeckt werden. Wiederholte Zylinderstauchmessungen mit alternierenden Temperaturstufen ( $T_1$ ,  $T_1 + 15$  K,  $T_1$ ) bestätigten die Gefügekonstanz während der dargestellten Messungen (vgl. Anhang Abb. 74). Erst für Temperaturen oberhalb von 1170 °C traten Gefügeänderungen auf (vgl. Abb. 19), die eine Vergleichbarkeit mit den übrigen Messungen ausschlossen. Dies betraf aber nur GMK mit Fülleranteilen >44 Vol%.

## Ergebnisse

Zu bemerken ist, dass die ebenfalls in Abb. 27 dargestellte Messwerte des GMK aus NCS und 5 Vol% feinem  $ZrO_2$  im Viskositätsbereich zwischen den GMK mit 17 bzw. 22 Vol% des groben  $ZrO_2$  liegen und damit eine deutlich stärkere Erhöhung der Viskosität eintritt, als für diesen Anteil zu erwarten gewesen wäre.

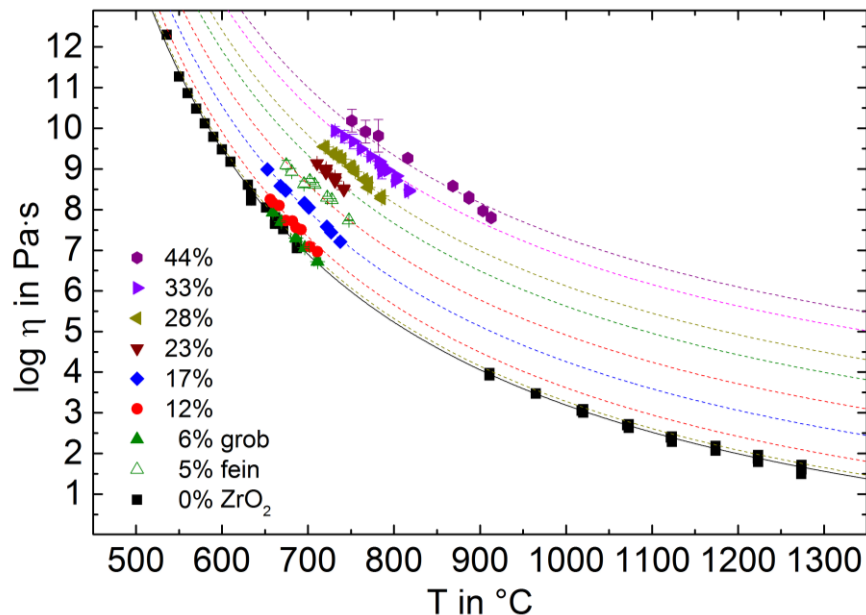


Abb. 27 Viskositätsverlauf der GMK aus NCS und Anteilen von 0 – 44 Vol%  $ZrO_2$ , ermittelt mit Zylinderstauchmethode, für reines NCS ergänzt durch die Balkenbiegemethode und Rotationsviskosimetrie. Die gestrichelten Linien sind entlang der y-Achse verschobene VFT-Fitkurven des Viskositätsverlaufs des NCS (siehe Abb. 26) und dienen der Veranschaulichung des Gesamtverlaufs der Viskosität der einzelnen GMK.

Die in Abb. 27 beobachtete Verschiebung der Viskositätskurven mit dem Fülleranteil veranschaulicht Abb. 28. Dort ist die relative Viskosität der GMK  $\eta_{rel}$  (siehe (3)) als Ausdruck der effektiven Viskosität  $\eta_{eff}$  bezogen auf die ursprünglichen Glasviskosität  $\eta_{Glas}$  als Funktion des Fülleranteils aufgetragen.

Da die Zylinderstauchmethode an nicht vollständig dicht gesinterten Körpern durchgeführt wurde (vgl. Abb. 24) erfolgte nach den Gleichungen (6) und (7) eine Korrektur der Messwerte (rot) mittels Abb. 19 und Tab. 6. Der Literatur entsprechend wurde der Benetzungsgrad  $\lambda = 2$  angenommen {Mul07}. Die alleinige Dichtekorrektur nach Gleichung (8) bewirkte indes nur eine geringfügige Verschiebung der Messwerte und keine Änderung des Verlaufs.

Bis zu einem Fülleranteil von 23 Vol% steigt  $\eta_{rel}$  exponentiell an. Für höhere Fülleranteile flacht dieser Anstieg fast gänzlich bis 44 Vol% ab. Dies steht im Widerspruch zu den nach Einstein-Roscoe vorhergesagten und in Abb. 2 dargestellten Verläufen.



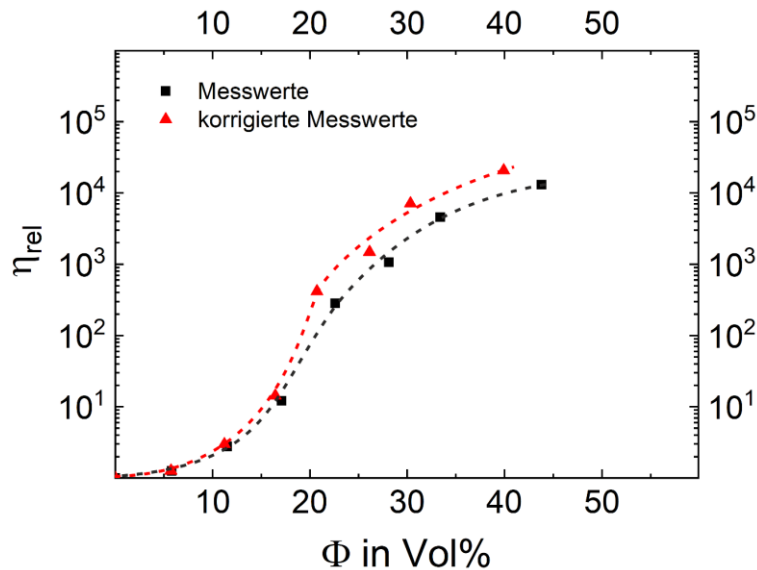


Abb. 28 Relativen Viskosität  $\eta_{rel}$  ( $\eta_{eff} / \eta_{Glas}$ ) als Funktion des  $ZrO_2$ -Volumenanteils  $\Phi$ , vgl. Abb. 27 (schwarz), Korrektur der Messwerte (rot) über (6), (7), Abb. 19, Abb. 24 und Tab. 6. Der Verlauf ist gestrichelt nachgezeichnet.

#### 4.4 Risserzeugung und Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen genutzten Verfahren zur Risserzeugung sowie die resultierenden Rissgeometrien näher betrachtet. Aus den Betrachtungen geht hervor, dass für die Erzeugung von endlichen, komplexen und reproduzierbaren Rissen sowie deren spätere Charakterisierung die Vickersindentation am geeignetsten ist.

##### 4.4.1 Vergleich verschiedener Methoden

Mit dem Ziel, Risse zu erzeugen, wurden auf die vorhandenen Glasobjektträger mechanische Kräfte durch eine herabfallende Kugel, einen Hammer oder das Eindringen einer Vickerspyramide ausgeübt. Weiterhin wurde mittels einer Butangasflamme versucht, Risse durch Thermoschock zu erzeugen. Während durch die Vickersindentation Risse im Mikrometermaßstab entstehen, erzeugten die anderen Methoden makroskopische Risse von Millimeter- bis Zentimeterlänge. Die entstandenen makroskopischen Rissmuster sind in Abb. 29 dargestellt. Deutlich wird, dass alle Objektträger in unregelmäßige Teile zerschlagen oder zersprengt werden. Die mittels Hammers oder Kugel erzeugten Risse breiten sich strahlförmig von der Einschlagstelle aus. Die thermisch erzeugten Risse entstehen zumeist an einer der Kanten und durchlaufen die gesamte Probe. Die Bruchstücke aus den Kugelfallversuchen wiesen nur selten noch stehende Risse auf. Gleiches gilt für die thermisch zerbrochenen Proben. Im Gegensatz dazu blieben bei den mittels Hammers zerschlagenen Proben viele Bruchstücke so weit intakt, dass sie

## Ergebnisse

millimeter- bis zentimeterlange stehende Risse einschlossen (siehe Pfeile), die mitunter nicht die gesamte Probenhöhe durchschlagen haben und somit im Volumen enden. Aus diesem Grund wurden diese Proben für die Charakterisierung des Verlaufs der Risschließung makroskopischer Risse (mR) verwendet.

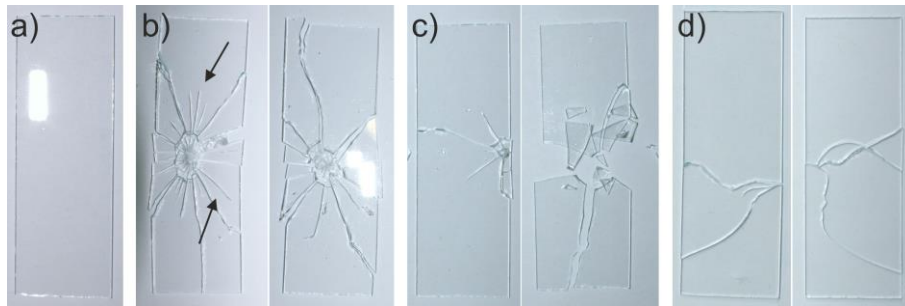


Abb. 29a) unbehandelte Objektträger aus NCS, erzeugte Rissmuster in Objektträgern b) mittels eines Hammers, c) durch Kugelfallversuche (50 g aus 40 cm Höhe) bzw. d) durch thermischen Schock (Butangasflamme für 1 s an Luft).

### 4.4.2 Risserzeugung durch Vickersindentation

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Methoden zur Risserzeugung generiert die Vickersindentation (meist) ausgehend von den Ecken des pyramidalen Eindrucks radiale Risse mit endlichen Längen um 0,1 mm. Die Entstehungswahrscheinlichkeit dieser Risse  $\Psi$  ist von der Eindruckkraft  $F$  und -dauer, auch Haltezeit genannt, abhängig. Aus diesem Grund wurde die Risswahrscheinlichkeit in NCS für Kräfte von 0,098 N bis 19,62 N und Haltezeiten von 5 bis 30 s ermittelt. Zusätzlich wurde für 19,62 N die durchschnittliche radiale Risslänge in Abhängigkeit zur Haltezeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 dargestellt. Während  $\Psi$  in NCS mit steigender Eindruckkraft ebenfalls ansteigt, entstehen im NBS bereits für 4,9 N Risse mit Wahrscheinlichkeiten  $>80\%$ . Für NCS ist zu beobachten, dass für längere Haltezeiten für geringere Kräfte bereits radiale Risse entstehen. Eine Haltezeit von 5 s führte selbst für 19,62 N nur in 40% der Fälle zur Entstehung radialer Risse, die aber im Vergleich aller Haltezeiten mit etwa 125  $\mu\text{m}$  die höchste Risslänge aufwiesen.

Für alle anderen Haltezeiten und 19,62 N Eindruckkraft entstanden, auch für NBS, zu etwa 87% radiale Risse an den Ecken der Vickerspyramide, wobei gleichzeitig nur eine geringe Anzahl zusätzlicher sekundärer radialer Risse beobachtet werden konnte. Mit steigender Haltezeit nahm die initiale Risslänge allerdings moderat von  $\approx 115 \mu\text{m}$  (5 s) auf  $\approx 109 \mu\text{m}$  (30 s) ab (vgl. Tab. 7).

## Ergebnisse

Für die durch unterschiedliche Haltezeiten erzeugten Rissmuster konnten keine eindeutigen Veränderungen beobachtet werden. Aufgrund der Vielfältigkeit, der durch Vickersindentation entstehenden Risse, ist es aber langwierig mehrere annähernd identische Vickerseindrücke für unterschiedliche Ausgangsbedingungen zu erzeugen, was einen Vergleich generell erschwert.

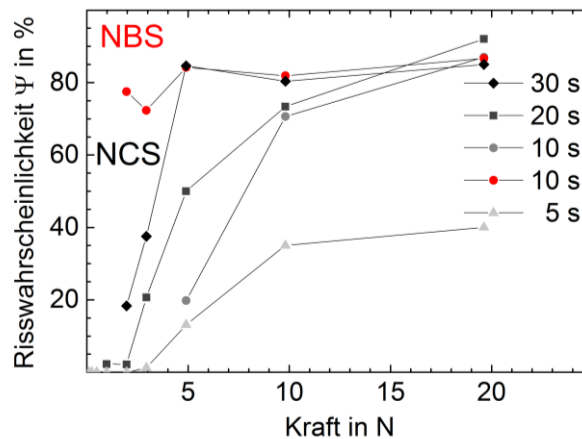


Abb. 30 Entstehungswahrscheinlichkeit radialer Risse  $\Psi$ , erzeugt mit verschiedenen Eindruckkräften und Haltezeiten in NCS (Graustufen) und NBS (rot). Die einzelnen Messpunkte sind zur besseren Orientierung linear verbunden.

Tab. 7 Initiale mit 19,62 N und verschiedenen Haltezeiten in NCS erzeugte radiale Risslänge  $L_0$ .

NCS	Haltezeit in s			
	5	10	20	30
$L_0$ in $\mu\text{m}$	$125 \pm 9$	$115 \pm 14$	$111 \pm 14$	$109 \pm 13$

In Abb. 31 sind verschiedene Ansichten eines Vickerseindrucks in NCS bzw. NBS dargestellt, die die Rissgeometrie verdeutlichen. Die entstehenden Rissgeometrien erscheinen von der Glasoberfläche aus gesehen sehr ähnlich. Für NBS ist der pyramidale Eindruck mit einer Diagonallänge von  $(80 \pm 2) \mu\text{m}$  etwas kleiner als für NCS mit  $(86 \pm 1) \mu\text{m}$ , allerdings breitet sich der laterale Riss fast bis zur Spitze, gegenüber ca.  $2/3$  für NCS, der radialen Risslänge aus. Darüber hinaus gehen die radialen Risse im NCS in der Form von unabhängigen Flügeln von den Eindruckecken aus, während sie im NBS Teil eines halbkreisförmigen, auch „Half-Penny Crack“ genannten gemeinsamen Risses sind. Genauer ist dies in Abb. 32 dargestellt. Durch diese Rissgeometrie entspricht im NCS der laterale Riss der Rissfront des radialen Risses im Volumen. Im NBS teilen laterale Risse dagegen die Risse etwa auf deren halber Tiefe im Volumen (siehe c).

## Ergebnisse

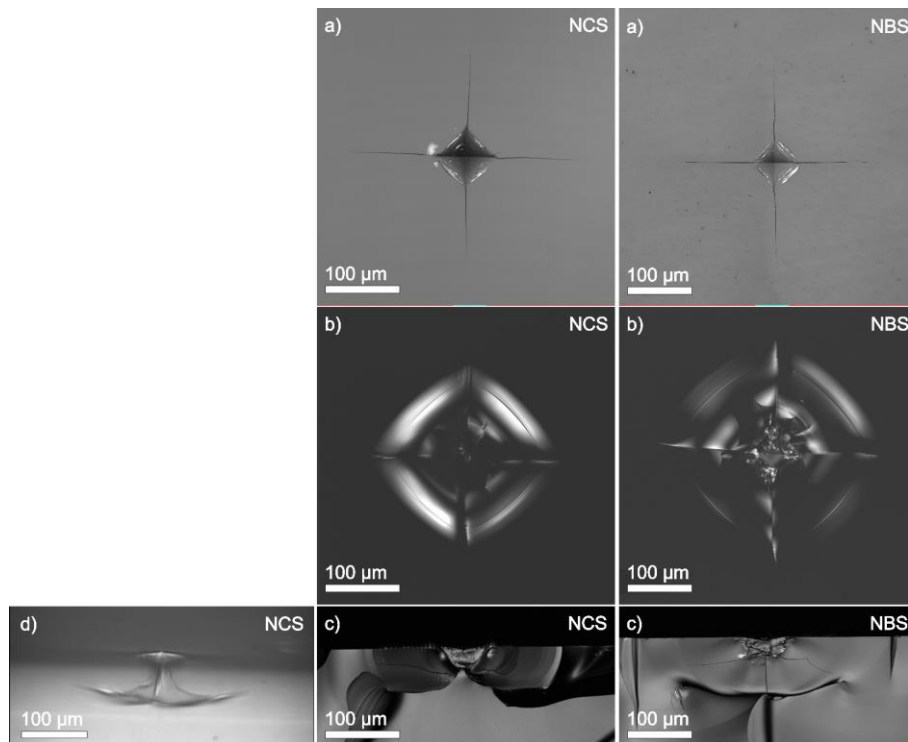


Abb. 31 Vickerseindruck in NCS bzw. NBS mit 19,62 N für 10 s; a) Draufsicht, b) lateraler Riss im Volumen und c) Querschnitt entlang radialer Risse mittels LSM, d) Silhouette der Risse unterhalb des Vickerseindrucks im lichtmikroskopischen Durchlicht.

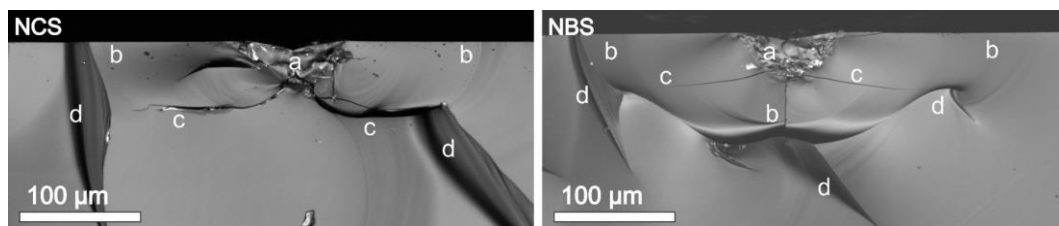


Abb. 32 Vergleich der im Glasvolumen entstehenden Risse in NCS und NBS, a: Deformationszone, b: radialer (NCS) bzw. Halfpenny-Riss (NBS), c: lateraler Riss, d: Defekt durch Präparation.

In Tab. 8 sind die geometrischen Kenndaten der Vickerseindrücke in den Gläsern bzw. GMK aufgelistet. Das Aspektverhältnis der Abstände der Risspitze und der Ecke des pyramidalen Eindrucks zu dessen Mitte ( $c/a$ ) liegt für alle untersuchten Gläser und GMK über 3,1. Die initiale Risslänge  $L_0$  nimmt für geringe Fülleranteile (12% grob bzw. 5% fein) leicht zu, darüber hinaus aber mit steigendem Fülleranteil sukzessive ab. Die errechnete Vickershärte (Gleichung 10) steigt für die GMK im Vergleich zum NCS bis zu einem Volumenanteil von 23% leicht an. Erst für Anteile von 28 bzw. 33 Vol% erhöht sich die Vickershärte deutlich um etwa 20 bzw. 40%. Die Härten der GMK mit feinem bzw. grobem  $ZrO_2$  sind vergleichbar hoch, wenngleich sich die Härte für 12 Vol% des feinen  $ZrO_2$  leicht verringert. Im Vergleich zum NCS weist das NBS eine um ca. 18% höhere Vickershärte auf, allerdings auch eine um 11% höhere Risslänge.

## Ergebnisse

Tab. 8 Initiale radiale Risslänge, Aspektverhältnis der Distanz Rissspitze bzw. Ecke zum Mittelpunkt des pyramidalen Eindrucks  $c/a$  und Vickershärte für NCS, NBS und GMK für 19,62 N bei 10 s Haltezeit nach 24 h. Anzahl der Risse/Vickerseindrücke 60 – 150.

	NCS	NCS + ZrO <sub>2</sub> in Vol%								NBS
		grob						fein		
		6	12	17	23	28	33	5	12	
L <sub>0</sub> in $\mu\text{m}$	127 $\pm 8$	133 $\pm 12$	125 $\pm 12$	117 $\pm 11$	105 $\pm 12$	92 $\pm 15$	92 $\pm 14$	128 $\pm 16$	116 $\pm 15$	141 $\pm 10$
$c/a$	3,3 $\pm 0,1$	4,0 $\pm 0,1$	3,9 $\pm 0,1$	3,7 $\pm 0,1$	3,3 $\pm 0,1$	3,1 $\pm 0,2$	3,4 $\pm 0,2$	4,0 $\pm 0,1$	3,5 $\pm 0,2$	4,2 $\pm 0,2$
HV 2 in GPa	4,9 $\pm 0,1$	5,4 $\pm 0,1$	5,4 $\pm 0,2$	5,7 $\pm 0,2$	5,4 $\pm 0,2$	5,9 $\pm 0,2$	7,0 $\pm 0,3$	5,3 $\pm 0,3$	5,1 $\pm 0,1$	5,7 $\pm 0,1$

### 4.5 Korrosion an Rissen

Dieser Abschnitt behandelt die Problematik der beobachteten chemischen Oberflächenkorrosion des NCS Glases bei dessen Lagerung in Laboratmosphäre. Es zeigten sich bevorzugt entlang radialer Risse Anzeichen von chemischer Glaskorrosion in Form von wässrigen, natriumangereicherten, sphärischen Präzipitaten, die aber durch eine Wärmebehandlung nahe  $T_g$  rückstandlos wieder entfernt werden konnten. Das NBS sowie die GMK waren von einer Korrosion nicht bzw. nur in sehr geringem Maße betroffen.

In Abb. 33 ist der beobachtete Verlauf der Korrosion dargestellt. Dafür wurden in NCS etwa 24 h nach der Reinigung mit Ethanol Vickerseindrücke erzeugt und die Proben anschließend in einer geschlossenen Plastikbox gelagert. Nach 24 h zeigten sich, bevorzugt entlang der radialen Risse, für Glaskorrosion charakteristische Muster tröpfchen- oder halbkuppelförmiger Präzipitate. Während unmittelbar, um die Rissspitzen bzw. den pyramidalen Eindruck ein weitgehend freier Bereich zu beobachten ist, sind im mittleren Bereich der Risse vergleichsweise sehr große Präzipitate angeordnet. Mit zunehmendem Abstand zum Riss oder Eindruck verringerte sich der Präzipitatchdurchmesser sowie deren Häufigkeit. Bei einer fortdauernden Lagerung bei 50% rF breiteten sich die Präzipitate weiter über die Probenoberfläche aus. Gleichzeitig vergrößerten sich die präzipitatreien Bereiche um die Rissspitze und den pyramidalen Eindruck. Aus Abb. 33a wird deutlich, dass sich die Präzipitate zuerst an bzw. um die Rissspitze bilden und sich erst später wieder ein präzipitatreier Bereich bildet. Das verzögerte Eintreten und Fortschreiten der Korrosion bei 20% rF gegenüber von 50% rF (Abb. 33) verdeutlicht die kinetische Abhängigkeit der Glaskorrosion von der Luftfeuchtigkeit. Wie weitreichend sich die in der Rissspitze

## Ergebnisse

kondensierende Luftfeuchtigkeit in den radialen Riss hinein bewegen kann, zeigt Abb. 34. Das Kondensat gelangt entlang der Rissfront des radialen Risses bis zum bzw. in den lateralen Riss und sammelt sich dort. Auch auf der radialen Rissflanke, vor allem an der oberen Kante bilden sich Präzipitate. EDX-Messungen der Präzipitate in Abb. 35 zeigen, dass diese gegenüber dem Glas einen Natrium- und geringen Kohlenstoffüberschuss aufweisen, wobei Wasser bei dieser Methode nicht nachweisbar ist.

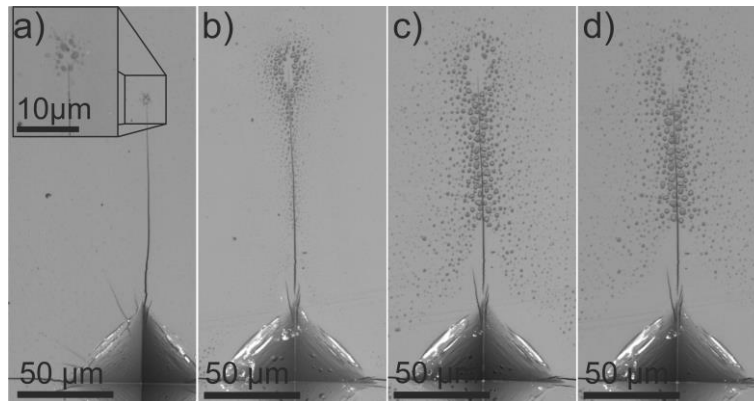


Abb. 33 LSM Aufnahmen von Vickersindrücken mit radialem Riss in NCS, a) nach 24 h bei 20% rF, b) nach 24 h bei 50% rF, c) nach 72 h bei 50% rF, d) nach 168 h bei 50% rF.

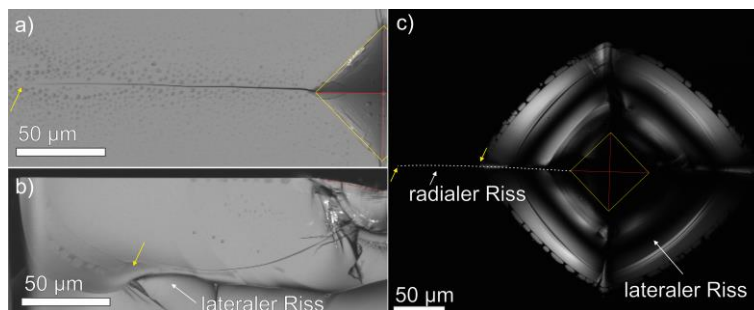


Abb. 34 LSM Aufnahme eines Vickersindrucks in NCS 24 h nach Reinigung mit Ethanol und anschließender Lagerung bei 45% rF für 48 h, a) Draufsicht auf radialen Riss, b) radiale Rissflanke, c): Lateraler Riss.

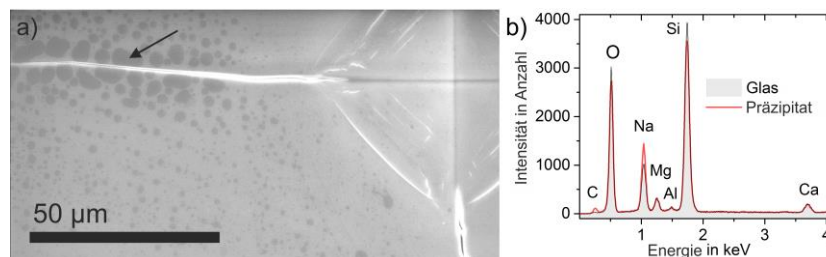


Abb. 35a) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines korrodierten Vickersindrucks nach 48 h bei 45% rF. b) EDX Messung des mit dem Pfeil markierten Präzipitats (entspricht dem Durchschnitt von fünf Messpunkten).

## Ergebnisse

Durch eine kurze Wärmebehandlung knapp unterhalb von  $T_g$ , bzw. bei für die vRs genutzten Temperaturen oberhalb  $640\text{ °C}$ , wurden die Präzipitate an den Rissflanken rückstandslos entfernt. Gleiches gilt für die Präzipitate um die Rissspitzen und das dort kondensierte Wasser. Abb. 36 verdeutlicht, dass in der Folge dieser Wärmebehandlungen eine gleichmäßige Kondensation auf der gesamten Probenoberfläche auftritt.

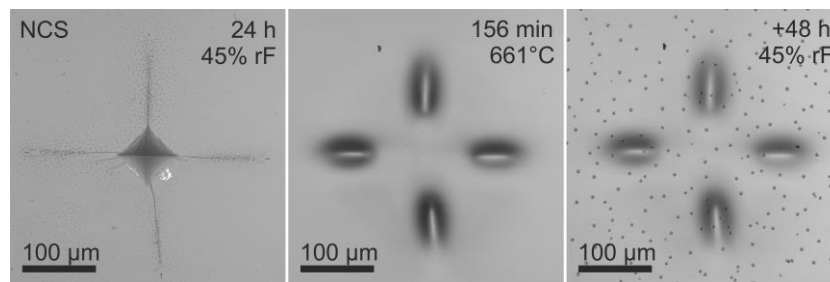


Abb. 36 LSM Aufnahmen eines Vickerseindrucks in NCS bei  $23\text{ °C}$  und a): 24 h nach dem Eindrücken bzw. 48 h nach der Reinigung mit Ethanol, b) nach 156 min bei  $661\text{ °C}$ , c) nach 48 h bei 45% rF.

### 4.6 Abbau von Restspannungen und Verdichtungen

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die Vickersindention die Glasstruktur verdichtet werden kann und auch nach der Rissentstehung noch Restspannungen im Glas vorhanden sein können. Aus diesem Grund wurde für NCS der pyramidale Vickerseindruck vor und nach einer Wärmebehandlung um  $T_g$  untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 37 zusammengefasst.

Durch die 10-minütige Wärmebehandlung um  $T_g$  konnten vorhandene Verdichtungen und Restspannungen um den Vickerseindruck herum relaxiert werden. Für das untersuchte NCS ist dies klar an der verringerten Tiefe und den sich aufweitenden Spannungsrissen auf den Flanken des pyramidalen Eindrucks erkennbar. Dort weiten sich die vormals durch Druckspannungen komprimierten Risse infolge des Spannungsabbaus und der Volumenexpansion durch die Wärmebehandlung auf. Des Weiteren ist eine geringe Verkleinerung der Breite der radialen Risse zu erkennen, da die Zugspannungen an den Ecken des pyramidalen Eindrucks ebenfalls relaxiert sind. Für die Risslänge ließ sich keine Veränderung beobachten. Der Vergleich von 20 Vickerseindrücken vor und nach der Wärmebehandlung zeigte eine Verringerung der Eindringtiefe um  $(11\pm 1)\%$  sowie ein Volumenreduzierung des Eindrucks um  $(53\pm 1)\%$ .

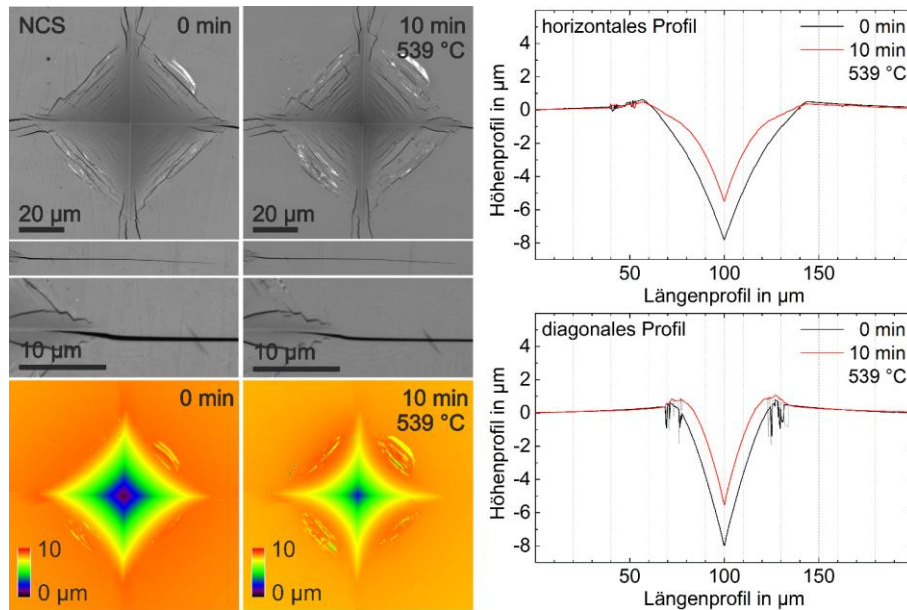


Abb. 37 Vickerseindruck in NCS direkt nach dem Eindringen und nach 10 min bei 539 °C ( $\approx T_g$ ), LSM-Aufnahmen links und Höhenprofile rechts. Diagonale Profil von oben links nach unten rechts.

#### 4.7 Viskose Rissschließung in Glas

In diesem Abschnitt wird der Verlauf der viskosen Rissschließung von makroskopischen Rissen und von Vickerseindrücken mit radialen Rissen in den Gläsern NCS und NBS bei isothermen Wärmebehandlungen betrachtet. Ausgangspunkt für die vRs ist zusammenfassend aus Abschnitt 4.5 und 4.6 ein relaxiertes Glas. Der Natriumüberschuss auf den Rissflanken, Restspannungen und Verdichtungen wurden mit dem Überschreiten von  $T_g$  nivelliert, sodass auf den Rissflanken die gleiche Viskosität wie im Volumen vorliegt.

##### 4.7.1 Makroskopische Risse

Für die Betrachtung makroskopischer Risse (mR) können zwei Arten unterschieden werden: Risse deren Front aufgrund einer endlichen Tiefe im Volumen enden und Risse, die das gesamte Volumen durchschlagen und dadurch zwei vollständig voneinander separierte Rissflanken erzeugt haben. Abb. 38 zeigt den Verlauf der vRs von drei Rissen unterschiedlicher Tiefe.

Der in der oberen Reihe dargestellt Riss durchlief das gesamte Probenvolumen und trennt die Rissflanken komplett voneinander. Durch die isotherme Wärmebehandlung runden die Risskanten ab und weiten den Riss dadurch zunehmend auf.

Der in der unteren Reihe dargestellte Riss weist nur eine geringe Risttiefe auf, ist demzufolge als oberflächlicher Riss anzusehen. Hier verläuft die vRs deutlich schneller als in der mittleren



## Ergebnisse

Reihe. Es zeigt sich nur ein geringfügiges Aufweiten des Risses, der nach 300 min weitgehend aus dem Volumen heraus geschlossen wurde.

Der Riss in der mittleren Reihe endet ebenfalls im Probenvolumen, besitzt aber eine größere Risstiefe als der in der unteren Reihe. Durch die Wärmebehandlung weitet sich der Riss auf, doch in geringerem Maße als der obere Riss. Sekundäre, schmalere Risse an den Seiten des Hauptrisses schließen sich bereits nach 60 min. Durch die im Glasvolumen endende Rissfront schließt sich der Riss zusehends aus dem Volumen heraus. Die geschieht aber nicht gleichmäßig über die gesamte Risslänge, sodass sich eine perlenkettenähnliche Struktur ausbildet in der die Rissflanken punktuell bereits verbunden, die Zwischenbereiche aber noch voneinander getrennt sind. Veranschaulicht wird dieses Phänomen deutlicher in Abb. 39. Insbesondere beim Riss ganz rechts in Abb. 39 zeigt sich der Dualismus zwischen partieller Risschließung und Aufweiten besonders deutlich. Schmalere Nebenrisse oder verzweigte Abschnitte schließen sich meist schneller, während sich die Hauptrisse noch aufweiten.

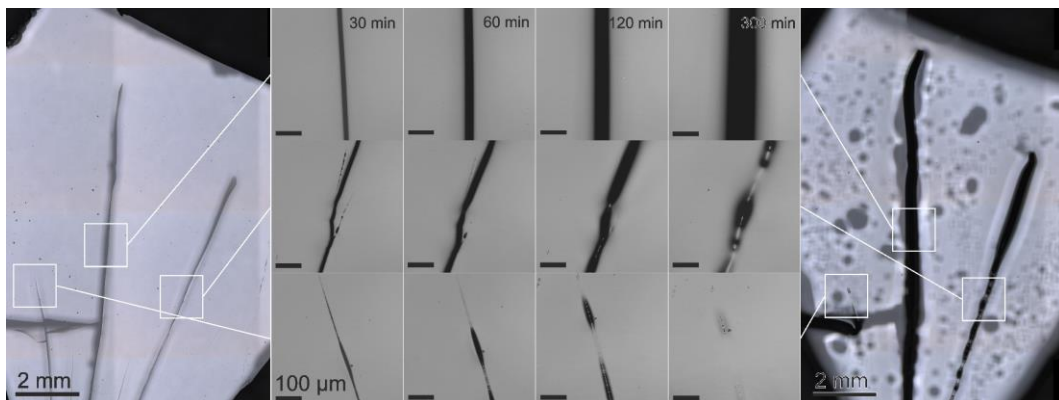


Abb. 38 Verhalten von makroskopischen Rissen in NCS nach 30, 60, 120 und 300 min bei 656 °C; obere Reihe: Riss durch das gesamte Probenvolumen, mittlere Reihe: Riss endet in Probenvolumen, untere Reihe: Oberflächlicher Riss.

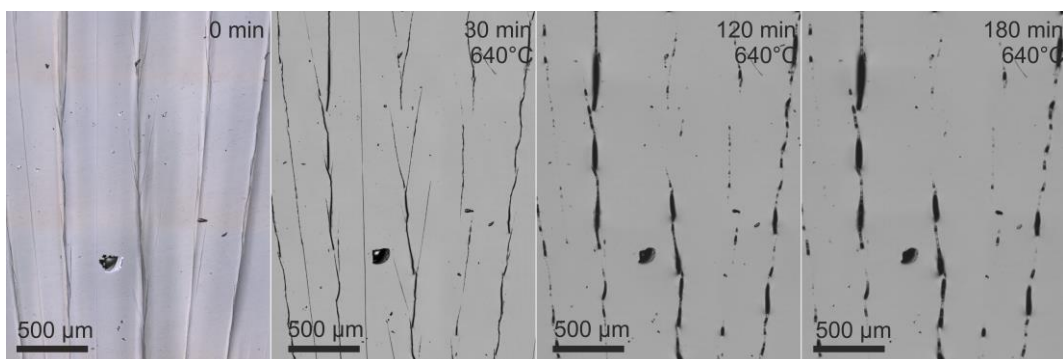


Abb. 39 Zyklisches Schließen bzw. Aufweiten von makroskopischen Rissen in NCS im Zuge isothermer Wärmebehandlungen bei 640 °C.

## Ergebnisse

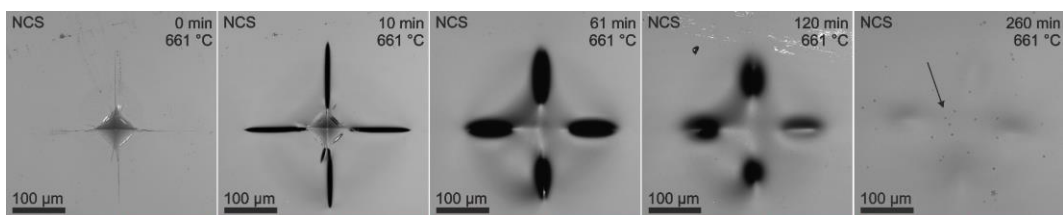
Aufgrund der unvorhersehbaren abschnittswisen vRs mit zurückbleibenden Poren ist es nicht möglich, den Fortschritt der vRs anschaulich darzustellen. Zu beobachten ist aber, dass sich, sobald eine komplexere Geometrie oder eine größere ursprüngliche Rissbreite vorhanden ist, die Risse bevorzugt aufweiten, was die vRs stark verzögert.

### 4.7.2 Vickerseindrücke

In der Abb. 40 ist für beide untersuchten Gläser der Verlauf der viskosen Risschließung exemplarisch zusammengefasst. Die Beobachtungen entsprechen weitgehend den aus der Literatur ({Hrm88} {Chl04} {Sin14}) bekannten Mustern. Beim Vergleich der vRs in den beiden untersuchten Gläsern ist zu beachten, dass die Viskosität von NCS bei 662 °C bei rund 7,7 Pa·s und von NBS bei 661 °C rund 7,4 Pa·s beträgt (vgl. Abb. 26).

Mit Überschreiten der Glasübergangstemperatur runden sich die Spitzen der radialen Risse ab, was teilweise mit einer initialen Verkürzung der Risslänge einhergeht. Zusätzlich weiten sich die radialen Risse, zeitgleich zur weiteren Verkürzung der Risslänge, zu ellipsoiden Kavitäten auf. Die Kavitäten, wie auch der ehemalige pyramidale Vickerseindruck, füllen sich im weiteren Verlauf aus dem Volumen heraus und verflachen. Poren blieben im NCS gewöhnlich keine zurück, doch zeigten sich mitunter erste Anzeichen für eine einsetzende Kristallisation (siehe Pfeil in Abb. 40). Die Risstiefe konnte mikroskopisch bestimmt werden, sobald der Rissgrund, bzw. die ehemalige Rissfront, durch das Aufweiten der Rissflanken den einfallenden Laserstrahl reflektierte und dieser nicht mehr vollständig an den Rissflanken gestreut wurde.

Die vRs des NBS verlief weitgehend vergleichbar, doch das Aufweiten der Rissbreite führte im Vergleich beider Gläser zu deutlich kreisförmigen anstatt elliptischen Kavitäten. Außerdem kam es teilweise zu einer Aufspaltung der aufgeweiteten Risse durch parallel zur Risslänge aus dem Volumen emporwachsende Stege (600 min). Dadurch blieben vermehrt formstabile sphärische Kavitäten zurück. Die Ursachen und der Verlauf dieses Phänomens wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt.



## Ergebnisse

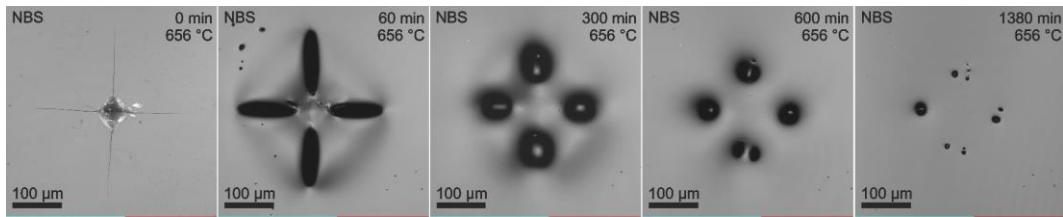


Abb. 40 Exemplarischer Verlauf der viskosen Risssschließung eines Vickersindrucks mit radialen Rissen, oben: in NCS bei 661 °C, unten: in NBS bei 656 °C.

Die vRs der radialen Risse wird entscheidend von sekundären Rissen beeinflusst, was für die statistische Auswertung zu beachten ist. Abb. 41 zeigt, dass sich radiale (Primär-)Risse durch benachbarte sekundäre radiale Risse in der Nähe des pyramidalen Eindrucks (siehe Pfeil) weniger stark aufweiten und vorzeitig partiell schließen. Die sekundären Risse schließen sich zu meist vollständig. Für die statistische Auswertung bedeutet dies eine systematische Abweichung zu (deutlich) kleineren Risslängen. Die Rissbreite wird weniger stark aber ebenfalls verringert. Aus diesem Grund wurden für die statistische Auswertung in Abb. 43 nur radiale Risse ohne angrenzende Sekundärrisse berücksichtigt.

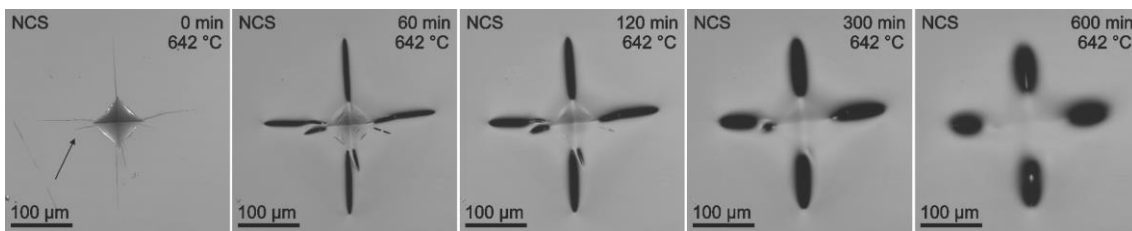


Abb. 41 Aufweiten radialer Risse mit und ohne benachbarte sekundäre radiale Risse in NCS bei 642 °C.

Abb. 42 fasst die absolute Veränderung der radialen Risslänge  $L$ , -breite  $B$  und -tiefe  $H$  bei isothermer Wärmebehandlung von NCS bei 662 °C zusammen. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierung des Kurvenverlaufs. Die initiale Risslänge und -tiefe, sowie die maximale Rissbreite der radialen Risse betragen  $L_0 \approx 128 \mu\text{m}$ ,  $H_0 \approx 58 \mu\text{m}$ , sowie  $B_{max} \approx 49 \mu\text{m}$ .

Allgemein kann die Verringerung für die Risstiefe als exponentiell fallend, die Vergrößerung der Rissbreite aber eher als Wurzelfunktion beschrieben werden. Der grobe Verlauf der Risslänge ist als linear fallend einzustufen, doch zwischen der ersten und siebten Wärmebehandlung (100 min) verläuft die Längenschließung wieder linear. Ebenfalls weitet sich die Rissbreite nur noch geringfügig weiter auf und die Risstiefe hat sich auf etwa 20% ihres initialen Werts verringert. Das Verhältnis von  $L : B : H$  an diesem Punkt entspricht etwa  $90 : 45 : 10 \mu\text{m}$ . Nachdem die Rissbreite sich nur noch wenig weiter aufweitet, verläuft die Verkürzung der Risslänge annähernd linear. Nach etwa 220 min isothermer Wärmebehandlung sind Risslänge und -breite

## Ergebnisse

annähernd gleich groß und verringern sich im Folgenden simultan. Die Risstiefe ist ab diesem Zeitpunkt allerdings schon so gering, dass eine eindeutige Messung beider Größen sehr fehleranfällig wird. Generell steigt der Messfehler der Rissbreite im Gegensatz zur Risslänge mit zunehmender Messdauer an.

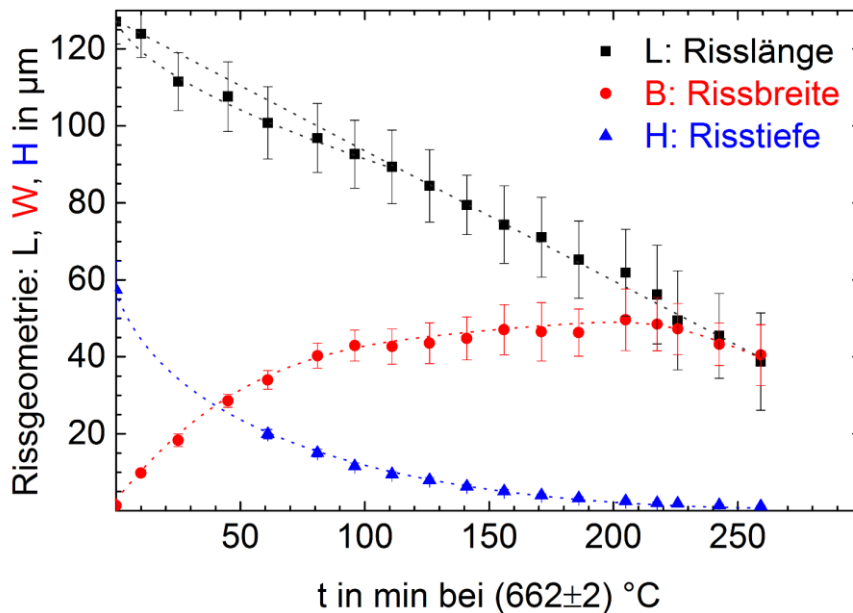


Abb. 42 Veränderung der radialen Risslänge  $L$ , -breite  $B$  und -tiefe  $H$  in NCS durch isotherme Wärmebehandlung bei  $(662 \pm 2)^\circ\text{C}$  und 35 – 40% rF. Die gestrichelten Linien zeichnen den Verlauf der Risssschließung nach, bzw. verdeutlichen die Abweichung der Risslänge zu einem durchgängig linearen Verlauf.

Abb. 43 zeigt die statistische Verteilung der absoluten Risslängen und -breiten aus Abb. 42 zu verschiedenen Zeitpunkten der isothermen Wärmebehandlung. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung wird die Verteilung breiter, ist aber für die gesamte Versuchsdauer als normalverteilt anzusehen. Statistische Ausreißer wurden im Vorfeld der Auftragung über das Boxplot-Verfahren aus der statistischen Menge entfernt. Klar erkennbar sind sehr leicht rechtschiefe Normalverteilungen der initialen Risslänge und -breite. Mit wiederholten isothermen Wärmebehandlungen verbreitern sich die Häufigkeitsverteilungen und verlieren ihre Schiefe. Während sich die Risslänge verkleinert, wächst die Rissbreite, wie erwartet, von anfangs sehr kleinen Werten schnell an und erreicht nach 96 min bei  $662^\circ\text{C}$  einen Schwerpunkt der Verteilung um etwa  $40\ \mu\text{m}$ . Von diesem Zeitpunkt aus verbreitert sich die Verteilung der Rissbreite nur noch. Auch die Häufigkeitsverteilung der Risslänge verbreitert sich mit wiederholter Wärmebehandlung. Nach 259 min bei  $662^\circ\text{C}$  haben sich die Verteilungen der Risslänge und -breite fast aneinander angeglichen, wobei für die Risslänge vereinzelt große, bzw. für die Rissbreite vereinzelt sehr kleine, Werte leicht aus der Verteilung herausragen.

## Ergebnisse

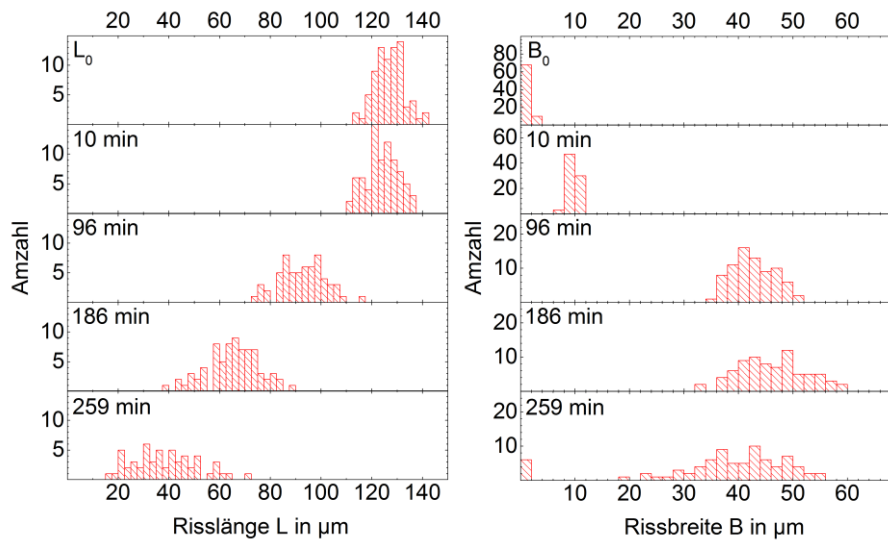


Abb. 43 Statistische Verteilung der radialen Risslänge und -breite für NCS nach wiederholten isothermen Wärmebehandlungen bei 662 °C, Anzahl der Risse: 80.

In Abb. 44 sind die absoluten Veränderungen der radialen Risslänge  $L$ , -breite  $B$  und -tiefe  $H$  in NBS bei isothermer Wärmebehandlung um 661 °C zusammengefasst. Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Kurvenverlauf nach.

Die initiale Risslänge und -breite ( $L_0 \approx 134 \mu\text{m}$ ,  $B_0 \approx 50 \mu\text{m}$ ) ist den für NCS gemessenen Werten ähnlich. Allerdings reichen die radialen Risse mit  $H_0 \approx 87 \mu\text{m}$  um 37  $\mu\text{m}$  tiefer ins Glasvolumen als im NCS. Die anfängliche starke Verringerung der Risstiefe ist im Verlauf für NBS auch linearer als im NCS.

Im Vergleich beider Gläser verringert sich die Länge der radialen Risse in NBS in den ersten rund 230 min bei 661 °C durchgängig annähernd linear. Nur eine geringe negative Abweichung nach 60 min ist zu erahnen, im Vergleich aber nicht so ausgeprägt wie für NCS (Abb. 42). Die Rissbreite weitet sich in NBS bis zu einem Maximum nach 160 min bis etwa zur Größe der halben ursprünglichen Risslänge auf und gleicht sich nach etwa 300 min der Risslänge annähernd an. Die Verringerung der Risstiefe verläuft bis etwa 300 min annähernd linear. Ab diesem Zeitpunkt beträgt sie etwa die Hälfte der Risslänge -bzw. -breite. Von diesem Punkt an nehmen Risslänge, -breite und -tiefe im konstantem Verhältnis von 2 : 2 : 1 fortwährend mit sinkender Rate ab.

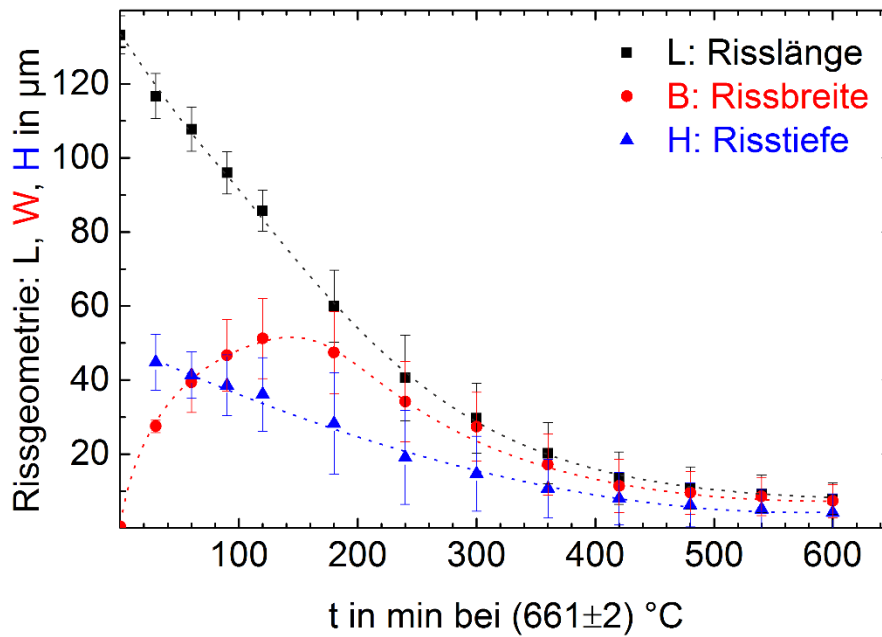


Abb. 44 Veränderung der radialen Risslänge  $L$ , -breite  $B$  und -tiefe  $H$  in NBS durch isotherme Wärmebehandlung bei  $(661 \pm 2)^\circ\text{C}$  und 20% rF. Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf der Risssschließung nach.

Die statistische Auswertung der Risslänge und -breite in Abb. 45 zeigt viele Parallelen zu der aus Abb. 43. Die Risslänge liegt normalverteilt vor und verkleinert sich mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlungen, wobei die Verteilung sich etwas verbreitert und am Ende eine leichte Rechtsschiefe aufweist. Die Rissbreite entwickelt sich aus einer sehr engen zu einer sich stark verbreiternden Normalverteilung, die ebenfalls am Ende der Risssschließung eine leichte Rechtsschiefe aufweist.

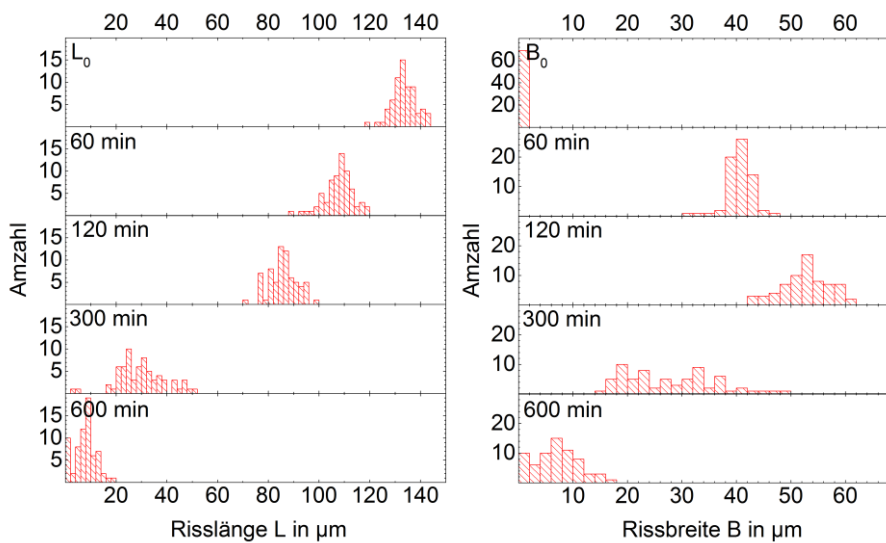


Abb. 45 Statistische Verteilung der radialen Risslänge und -breite für NBS nach wiederholten isothermen Wärmebehandlungen bei  $661^\circ\text{C}$ , Anzahl der Risse: 70.

## Ergebnisse

Ergänzend zum Schließen der primären Rissgeometrie der radialen Risse werden im Folgenden noch laterale Risse unterhalb der Vickerspyramide, sowie der Sonderfall von sekundären radialen Rissen betrachtet. Abb. 46 und Abb. 47 zeigen den Verlauf des Schließens der unterhalb eines Vickerseindrucks entstandenen lateralen Risse anhand von LSM-Aufnahmen für NCS bzw. NBS. Das Höhenprofil ist in Abb. 46 zusätzlich farblich hervorgehoben, wobei der höchste Punkt (rot) ungefähr der Tiefe der Spitze des pyramidalen Vickerseindrucks entspricht. Zu beobachten ist, dass nicht ein einheitlicher, sondern bis zu vier laterale Risse unterhalb des Vickerseindrucks in unterschiedlicher Tiefe im Glasvolumen entstanden sind. Die lateralen Risse werden von den radialen Rissen begrenzt bzw. voneinander getrennt. Bereits innerhalb der ersten 30-minütigen Wärmebehandlung werden die lateralen Risse, ausgehend von der vom Vickerseindruck entfernten Rissfront, wieder geschlossen. Die ehemals konvexe Rissfront wandelt sich in eine konkave Form, da sich die lateralen Risse an ihren an die radialen Risse grenzenden Kanten langsamer schließen. Nach 120 min bei 642 °C sind für NCS nur direkt um den Vickerseindruck herum bzw. entlang der radialen Risse noch Reste der lateralen Risse mikroskopisch erkennbar. Im NBS sind nach 300 min bei 556 °C keinerlei Überreste lateraler Risse mehr nachweisbar. Im Vergleich werden laterale Risse in geringerer Tiefe (Abb. 47 grün) langsamer geschlossen als Segmente, die tiefer im Volumen entstanden sind (blau).

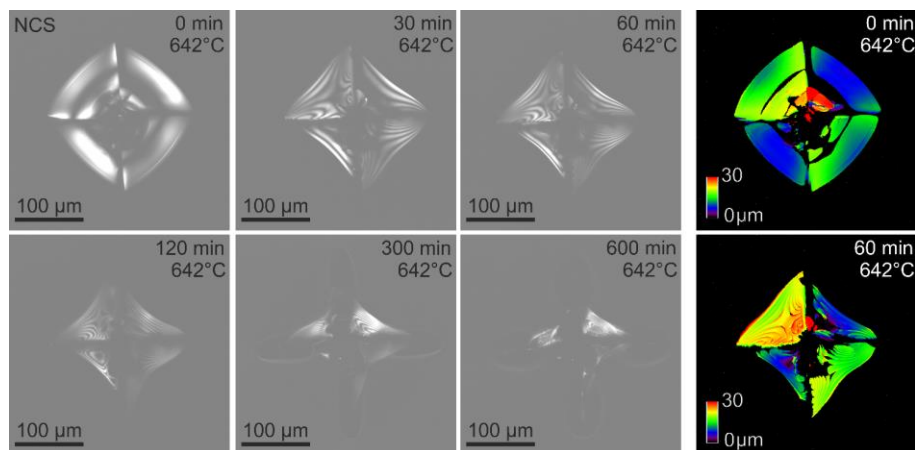


Abb. 46 Verlauf der vRs der lateralen Risse unterhalb eines Vickerseindrucks in NCS bei 642 °C und 30 – 35% rF (digital aufgehellt, bzw. farblich hervorgehobenes Tiefenprofil).

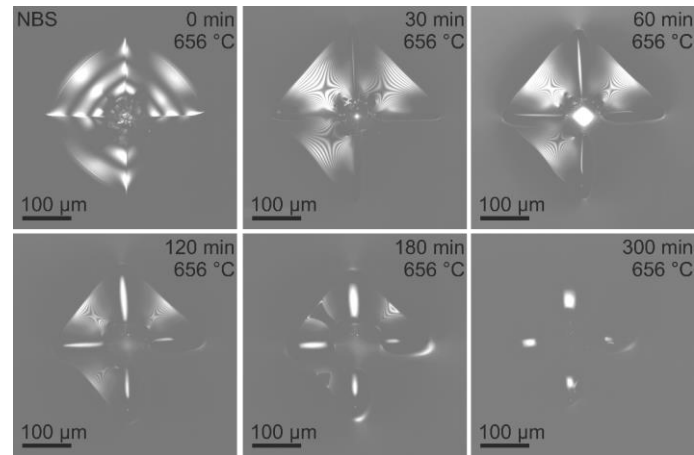


Abb. 47 Verlauf der vRs der lateralen Risse unterhalb eines Vickersindrucks in NBS bei 656 °C und 20 – 25 rF (digital aufgehellt).

### 4.7.3 Masterkurve

Problematisch ist die Vergleichbarkeit von verschiedenen Wärmebehandlungen oder Risslängen in einem Diagramm. Dies ist möglich durch eine Weiterführung des kinetischen Modells des Schließens radialer Risse an Vickersindrücken von Singh, gezeigt in (9) {Sin14}.

$$t_H = K \cdot \frac{\eta}{\gamma} \quad (15)$$

Das Modell von Singh basiert dabei auf den Sintertheorien von Frenkel {Fre45}, Mackenzie und Shuttleworth {Mac49}. In Anlehnung an (15) und Annahme dessen Gültigkeit kann, in Anlehnung an die Sinterrate  $\dot{s}$  aus Gleichung 4, eine relative Rissschließungsrate  $s(t)$  definiert werden, welche die relative Änderung der Risslänge und -breite beschreibt als:

$$s(t) = K^{-1} \cdot \gamma \cdot \frac{t}{\eta} \quad (16)$$

Dabei ist  $K$  ein Geometrie konstante und wird, wie auch  $\gamma$ , als temperaturunabhängig angenommen. Dadurch kann  $s(t)$  für unterschiedliche Temperaturen verglichen werden, wenn es gegen  $t/\eta$  aufgetragen wird. Der Term  $t/\eta$  entspricht damit der durch den viskosen Fluss normierten Dauer der Risschließung oder verkürzt dem „Normierten viskosen Fluss“. Unter Berücksichtigung von  $\gamma$  und  $K$  entspräche  $s(t)$ , in Analogie zum Sinterverhalten, einer einheitenlosen „relativen“ oder „reduzierten“ Zeit {Mac49} {Sch77a}. Weiterführend kann  $s(t)$  als  $[L_0 - L(t)]/L_0$



## Ergebnisse

beschrieben werden, wobei  $L_0$  die initiale Risslänge ist. Das ermöglicht das Zusammenfassen der normierten Risslänge für radiale Risse unterschiedlicher Länge in einem Diagramm als:

$$\frac{L(t)}{L_0} = 1 - \gamma \cdot K^{-1} \cdot \frac{t}{\eta} \quad (17)$$

Die relative Veränderung der normierten relativen Risslänge wäre dadurch nur noch abhängig vom Term  $t/\eta$ , sofern man  $\gamma$  und  $K$  als konstant annimmt. Das ursprüngliche Modell von Singh betrachtete nur Risslänge  $L$  und -breite  $B$ . Dies muss aber durch die Risstiefe  $H$  ergänzt werden. Es wird angenommen, dass die relative Veränderung der Rissbreite und -tiefe ebenfalls durch  $t/\eta$  kontrolliert wird. Das würde es erlauben, die Rissbreite bzw. -tiefe ebenfalls in Bezug auf die initiale Risslänge als  $B/L_0$  bzw.  $H/L_0$  aufzutragen. Damit ist es möglich,  $L/L_0$ ,  $B/L_0$  und  $H/L_0$  in einem Diagramm in Abhängigkeit zu  $t/\eta$  aufzutragen und zu vergleichen {Bla18}. Der Bezug auf  $\eta^{-1}$  anstatt auf die Ofen- oder Proben temperatur ermöglicht es in diesem Zusammenhang mögliche Temperaturabweichungen zwischen verschiedenen Wärmebehandlungen direkt einzubeziehen. Wenn  $L/L_0 \approx B/L_0 \approx H/L_0$  besitzt der Riss somit eine sphärische Form, bzw. ist eine (halbkugelförmige) Pore.

Auf Grundlage der Gleichung (17) sind die Verläufe der isothermen, relativen vRs der Risslänge und -breite bei unterschiedlichen Temperaturen in Abb. 48 und Abb. 49 für das Glas NCS dargestellt. Die Experimente zur vRs wurden zum Vergleich in zwei verschiedenen Öfen (Abb. 48 im Erhitzungsmikroskop bzw. Abb. 49 im Schiebeofen) durchgeführt. Dabei wird der Einfluss des Ofens auf die vRs deutlich. Diese ist im EHM, gegenüber dem im Schiebeofen, etwa um den Faktor 2 gestaucht. Dadurch erscheint die Rate der Längenschließung in Abb. 49 kleiner als in Abb. 48. Auch kommt es zu Beginn zu einem starken Verkürzen der Risslänge um bis zu 20%. Allgemein verläuft die vRs der Risslänge nicht linear. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlungen sinkt die Rate der vRs der Risslänge. Ein Knickpunkt im Kurvenverlauf, wie in Abb. 42, ist aufgrund der Streuung der einzelnen Messungen in Abb. 48 nur ungenau um  $25 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$  und in Abb. 49 nicht klar festzulegen. Festzustellen ist aber das um den Faktor 2 geringere Aufweiten der Rissbreite der im Schiebeofen wärmebehandelten radialen Risse. Allgemein liegen die Verläufe der vRs bei den unterschiedlichen Temperaturen und initialen Risslängen sehr gut übereinander. Die mittels Lichtmikroskopie ermittelten und in Abb. 48 dargestellten Messwerte wurden zur Kontrolle der bildgebenden Verfahren ebenfalls mittels LSM vermessen. Dabei wurde, im Vergleich lichtmikroskopisch eine größere initiale Risslänge

## Ergebnisse

festgestellt. Für alle weiteren Messungen ergaben sich keine signifikanten Abweichungen bei der Messmethoden.

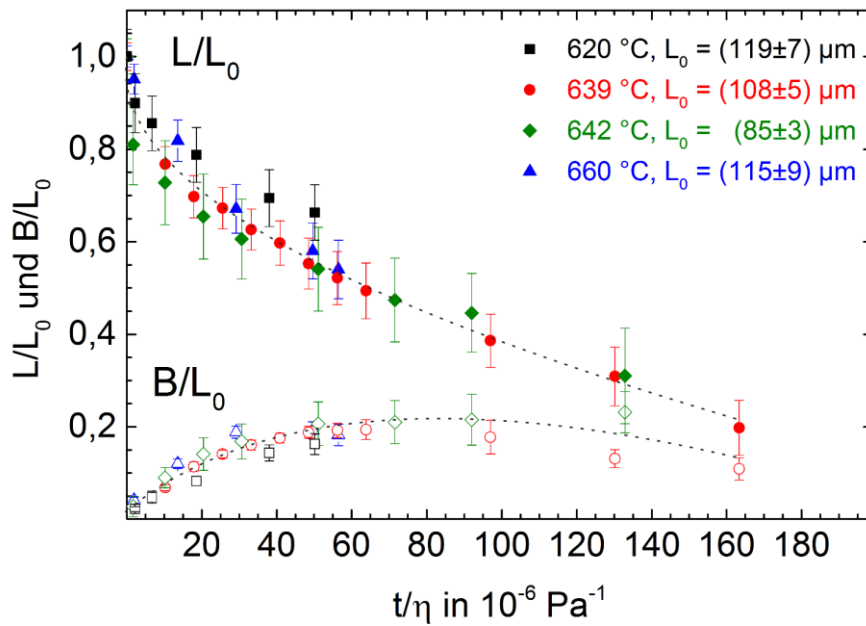


Abb. 48 Änderung der relativen Risslänge  $L$  und -breite  $B$  in Abhängigkeit zum normierten viskosen Fluss  $t/\eta$  für NCS im Erhitzungsmikroskop bei 35 – 40%  $rF$ , in ähnlicher Form veröffentlicht in {Bla18}. Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf der Riss-schließung nach.

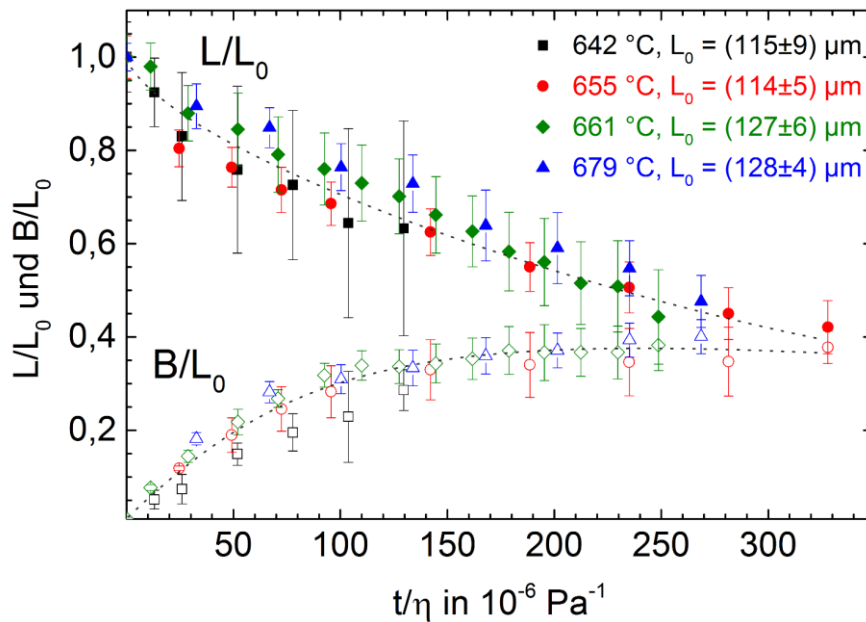


Abb. 49 Änderung der relativen Risslänge  $L$  und -breite  $B$  in Abhängigkeit zum normierten viskosen Fluss  $t/\eta$  für NCS im Schiebefen bei 35 – 40%  $rF$ . Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf der Riss-schließung nach.

## Ergebnisse

In Abb. 50 sind die Verläufe der isothermen vRs der relativen Risslänge und -breite von Vickerseindrücken in NBS für verschiedene Temperaturen dargestellt. Allgemein liegen die Verläufe der verschiedenen Temperaturen sehr gut übereinander und folgen einem ähnlichen Verlauf wie im NCS. Einzig der Verlauf der bei 670 °C wärmebehandelten Probe weicht im zweiten Teil etwas nach unten ab und zeigt das geringste Aufweiten der Rissbreite aller untersuchten NBS Proben.

Der Vergleich, der im Schiebefen wärmebehandelten Vickerseindrücke in den Gläsern NCS und NBS zeigt, dass beide eine ähnliche maximale Rissbreite von rund 40% der initialen Risslänge aufweisen. Während sich für das NCS nur im letzten Abschnitt die Verläufe der Risslänge und -breite überschneiden bzw. sehr weit annähern, gleichen sie sich für das NBS bereits kurz nach dem Erreichen der maximalen Rissbreite aneinander an und zeigen im Weiteren einen annähernd parallelen Verlauf. Ein deutlicher Unterschied ist allerdings die für NBS um den Faktor 2,5 gestreckte x-Achse.

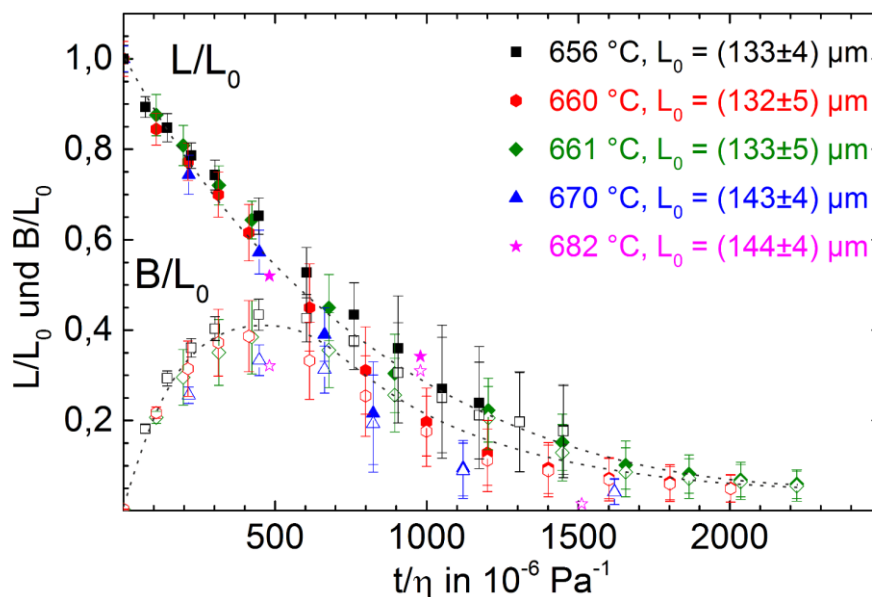


Abb. 50 Änderung der relativen Risslänge  $L$  und -breite  $B$  in Abhängigkeit zum normierten viskosen Fluss  $t/\eta$  für NBS im Schiebefen bei 20 – 25% rF. Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf der Riss-schließung nach.

## 4.8 Viskose Rissschließung in Glasmatrixkompositen

In diesem Kapitel wird die vRs von Vickerseindrücken und den von ihnen ausgehenden radialen Rissen in Glasmatrixkompositen (GMK) aus NCS und grobem  $ZrO_2$  bei isothermen Wärmebehandlungen bei  $(642\pm 1)$  °C untersucht. Gezeigt wird, dass für einen Fülleranteil von 17 Vol% die größte Rate der vRs der Risslänge bei minimalem Aufweiten der Rissbreite beobachtet werden kann. Weiterhin wird, durch den Vergleich der Gefüge von vergleichbaren Anteilen von groben bzw. feinen  $ZrO_2$ -Partikeln, der Einfluss der Gefüge auf die vRs näher betrachtet.

### 4.8.1 Einfluss des Fülleranteils

In Abb. 51 ist der Verlauf der vRs von Vickerseindrücken in GMK mit verschiedenen hohen Fülleranteilen bei isothermer Wärmebehandlung um 642 °C zusammengestellt. Die Temperatur 642 °C entspricht einer Glasviskosität von 8 Pa·s (vgl. Abb. 26).

Mit steigendem Fülleranteil werden zwei gegenläufige Phänomene deutlich. Einerseits nimmt das Aufweiten der radialen Risse ab. Andererseits wird der pyramidale Eindruck sukzessive weniger stark wieder aufgefüllt bzw. weist keine deutliche Veränderung mehr auf.

Bereits 6 Vol% Fülleranteil reichen aus, um das Aufweiten auf etwa die Hälfte zu reduzieren. In den sich nicht oder weniger stark aufweitenden Bereichen schließen sich die radialen Risse bzw. fließen, im Vergleich zu füllergefreiem Glas, deutlich früher vollständig zu. Der pyramidale Eindruck wird im Verlauf der Wärmebehandlungen ebenfalls wieder ausgefüllt. Dieser Trend hält bis zum Anteil von 17 Vol% an. Mit einem Fülleranteil von über 17 Vol% ist weder ein Aufweiten der radialen Risse noch eine Veränderung des pyramidalen Eindrucks mikroskopisch festzustellen. Die radialen Risse schließen sich partiell nur in größeren glasigen Bereichen. Dort kann es auch weiterhin zu lokal stark begrenztem Aufweiten der Rissegmente kommen (z.B. Abb. 51: 23 Vol% linker radialer Riss)

## Ergebnisse

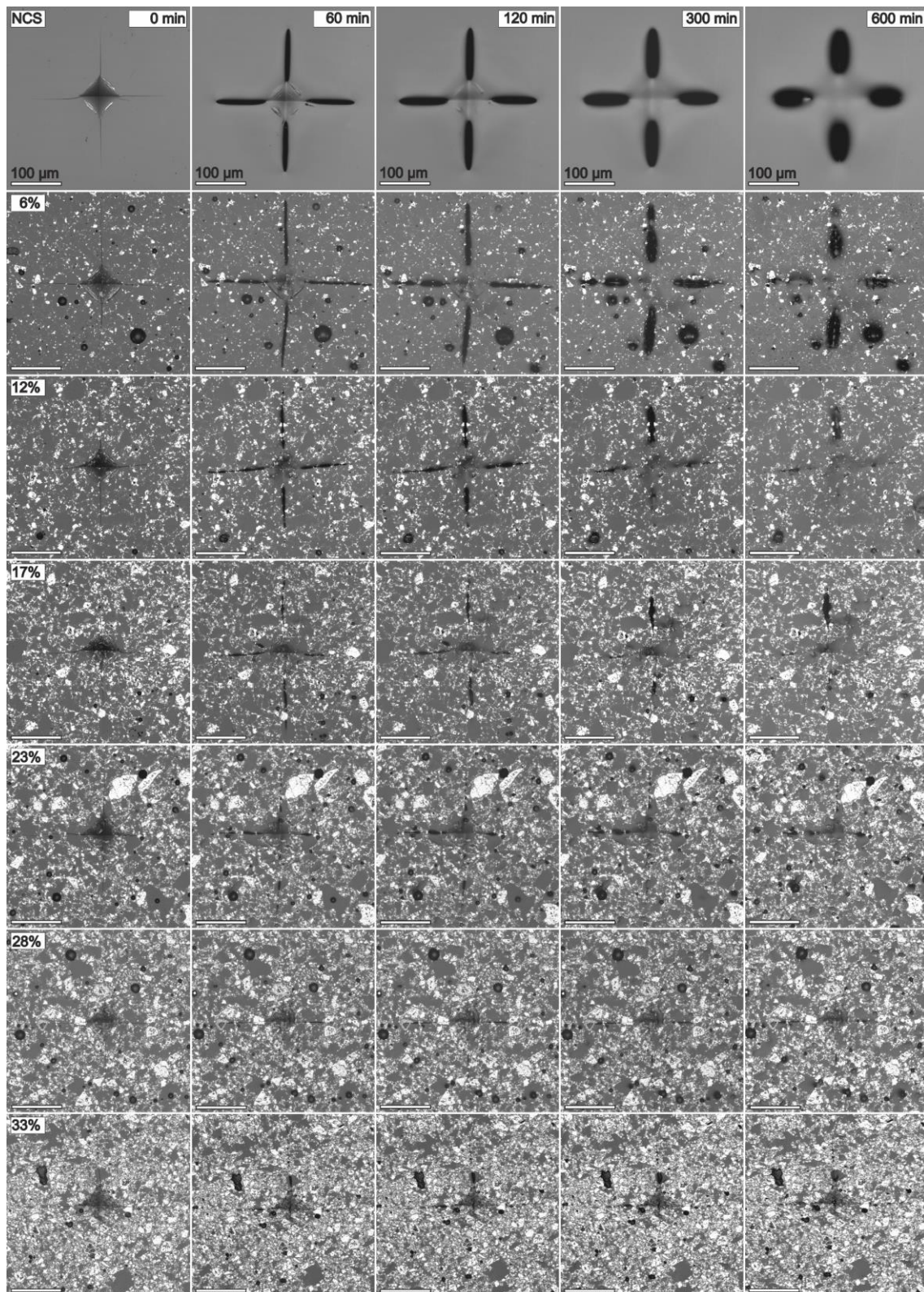


Abb. 51 LSM Aufnahmen des Verlaufs der vRs von Vickersindrücken in NCS und GMK aus NCS und 6, 12, 17, 23, 28 und 33 Vol% grobem ZrO<sub>2</sub> bei isothermer Wärmebehandlung von 0 – 600 min bei  $(642\pm 1)$  °C und 30 – 35% rF im Schiebefofen.

## Ergebnisse

Abb. 52 zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt des GMK aus NCS und 12 Vol%  $ZrO_2$  aus Abb. 51 vor und nach 600 min bei  $(642 \pm 1)^\circ C$ . Deutlich erkennbar ist ein starkes Aufweiten der Rissbreite sowie ein Verkürzen des radialen Risses. Dadurch ist in Teilen die ehemalige Rissfront im Volumen sichtbar. Bei seiner Entstehung hat der Riss zwei Füllerpartikel ohne erkennbare Änderung seiner Wachstumsrichtung durchschlagen. An diesen halbierten Partikeln sind mehrere Phänomene sehr gut sichtbar. Zum einen das Aufweiten an sich, zum anderen aber auch die behindernde Wirkung auf das Aufweiten. In der unmittelbaren Umgebung der Partikel ist das Aufweiten weniger stark ausgeprägt. Das an den Riss grenzende Material wird im Zuge des Aufweitens makroskopisch gestaucht, wobei das Maß der Stauchung mit zunehmender Entfernung zum Riss abnimmt. Es gibt keine klaren Anzeichen dafür, dass sich einzelne Füllerpartikel unabhängig verschieben oder umgelagert werden, vielmehr wird das gesamte Gefüge gestaucht. Zur besseren Orientierung ist ein Gitternetz ins Bild eingefügt worden.

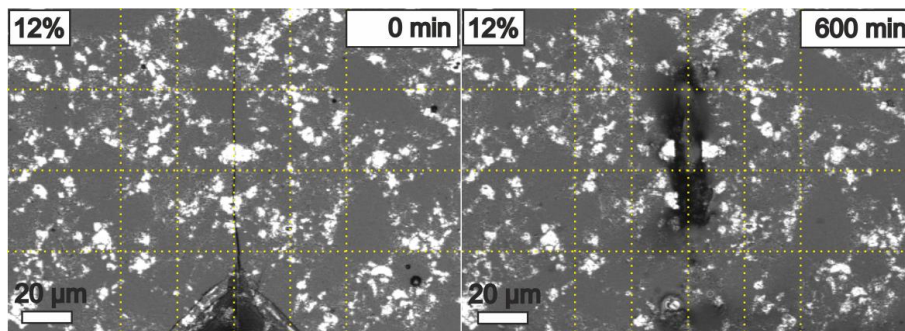


Abb. 52 Vergrößerung des oberen radialen Risses des GMK aus NCS und 12 Vol% grobem  $ZrO_2$  aus Abb. 51 vor und nach 600 min isothermer Wärmebehandlung bei  $(642 \pm 1)^\circ C$  und 30 – 35% rF.

Abb. 53 zeigt die vRs der radialen Risslänge und -breite in GMK unterschiedlicher Fülleranteile für isotherme Wärmebehandlungen um  $642^\circ C$ . Die Messwerte sind als schwarze Sphären eingezeichnet und der Gesamtverlauf farbige extrapoliert. Eine zweidimensionale Darstellung der vRs mit Fehlerbalken ( $\pm(0,04 - 0,13)$ ) ist dem Anhang in Abb. 76 beigelegt.

Für die vRs der Länge und Breite werden zwei unterschiedliche Trends sichtbar. Die vRs der Länge beschleunigt sich bis zu einem Fülleranteil von 17 Vol%, um bei höheren Anteilen wieder verzögert zu werden. Das Aufweiten der Rissbreite sinkt hingegen drastisch mit steigendem Fülleranteil und ist oberhalb von 17 Vol% nicht mehr zu beobachten. Der generell beobachtete exponentiell fallende Verlauf der Längenschließung ist ebenfalls bis 17 Vol% Fülleranteil zu beobachten. Für höhere Anteile zeigt sich nur nach der ersten Wärmebehandlung eine starke Verkürzung der Risslänge. Die anschließende vRs verläuft annähernd linear, wobei sich die Schließungsrate mit steigendem Fülleranteil verringert. Für 33 Vol% ist sie, im Rahmen der Fehler, als konstant anzusehen.

# Ergebnisse

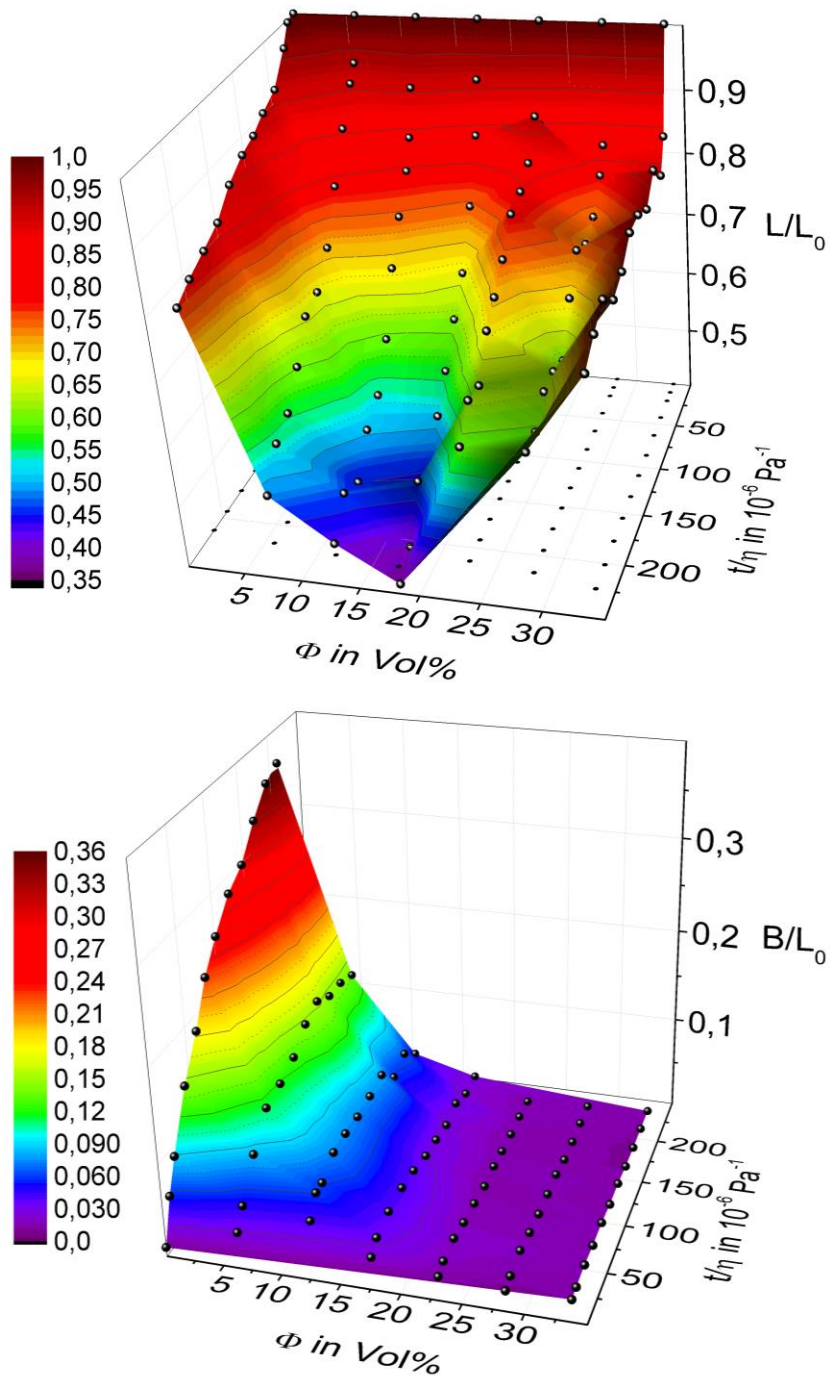


Abb. 53 Verlauf relativen  $vR$ s der radialen Risslänge (oben) und -breite (unten) in Abhängigkeit zum Fülleranteil  $\Phi$  bei isothermer Wärmebehandlung bei  $(642 \pm 1)^\circ\text{C}$  und 30 – 35% rF. Zu beachten ist der entgegengesetzt aufgetragene normierte Fluss  $t/\eta$ .

#### 4.8.2 Einfluss des Gefüges

Um den mikrostrukturellen Einfluss des Gefüges auf das lokale und makroskopische viskose Fließverhalten zu charakterisieren, wurde die vRs in, durch die Anpassung der Füllpartikelgröße, gezielt anisotropen Gefügen untersucht.

In Abb. 54 wird der Verlauf der vRs von Vickerseindrücken in GMK aus NCS und 5,8 Vol% grobem bzw. 5,3 Vol% feinem  $ZrO_2$  miteinander verglichen. Nach 60 min bei 642 °C zeigt sich für GMK mit grobem  $ZrO_2$  ein deutliches Aufweiten der radialen Risse über ihre gesamte Länge. Dies setzt sich über die Dauer der Wärmebehandlungen fort, bis die Risse aus dem Volumen heraus wieder gefüllt werden. Das Aufweiten ist nur in wenigen Bereichen des radialen Risses limitiert, in dem viele oder größere  $ZrO_2$ -Partikel vorhanden sind (z.B. mittig beim rechten radialen Riss). Im GMK mit 5,3 Vol% feinem  $ZrO_2$  ist kein Aufweiten über die gesamte Risslänge zu beobachten. Die netzartige Struktur lässt nur ein Aufweiten in den durch die  $ZrO_2$ -Partikel begrenzten glasigen Bereichen zu. Dieses Aufweiten fällt deutlich schwächer aus als für das grobe  $ZrO_2$ . Zudem sind nach 290 min bei 642 °C nur noch wenige Restbereiche der ehemaligen radialen Risse erkennbar oder aufgeweitet, wohingegen nach 300 min für grobes  $ZrO_2$  noch deutliche Kavitäten sichtbar sind. Gegenteilig verhält sich das Zufließen bzw. Wiederbefüllen des pyramidalen Eindrucks, der für 5,8 Vol% grob nur noch marginal, für 5,3 Vol% fein dagegen noch deutlich sichtbar ist.

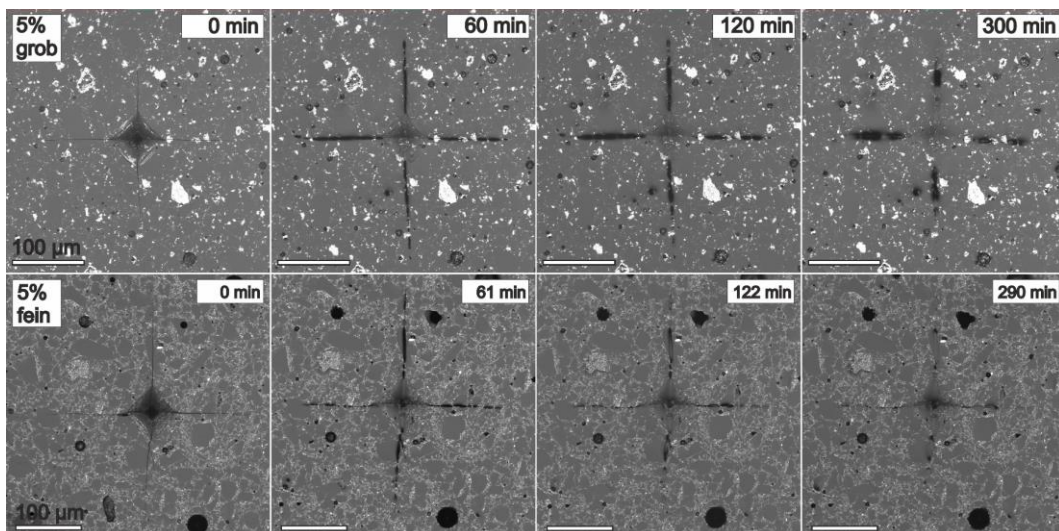


Abb. 54 Verlauf der vRs von Vickerseindrücken in GMK aus NCS und 5,8 Vol% grobem (oben) bzw. 5,3 Vol% feinem (unten)  $ZrO_2$  bei isothermer Wärmebehandlung bei  $(642 \pm 2)$  °C und  $\approx 35\%$  rF.

Abb. 55 zeigt den grafischen Verlauf der relativen vRs der radialen Risslänge und Breite. Interessanterweise ist der Verlauf der Längenschließung beider GMK nicht gleichförmig. Während die vRs der Risslänge für 5,8 Vol% grob anfangs deutlich schneller voranschreitet und sich mit



## Ergebnisse

der Dauer der Wärmebehandlungen zunehmend abschwächt, verläuft sie für 5,3 Vol% fein annähernd linear über den gesamten Zeitraum.

Entgegen dem ersten Eindruck aus Abb. 54 ist die verbleibende Risslänge beider GMK nach etwa 300 min bei  $(642\pm 2)$  °C annähernd gleich. Die Ursache liegt darin, dass für die Messung der verbleibenden Risslänge auch die Abschnitte der radialen Risse berücksichtigt wurden, die innerhalb der von Glas durchdrungenen und die glasigen Bereiche umschließenden  $ZrO_2$ -Agglomerate liegen. Innerhalb dieser Bereiche kommt es zu keiner oder nur einer sehr begrenzten vRs. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der vRs. Würde man nur die Bereiche berücksichtigen, in denen eine vRs tatsächlich stattfindet bzw. stattfinden kann, würde, aufgrund der verringerten initialen Risslänge, im gleichen Zeitraum ein höherer relativer Anteil der Risslänge geschlossen werden. Am deutlichsten zeigt sich aber der Unterschied beider Gefüge im Aufweiten der Rissbreite. Während dies für 5,8 Vol% grobem  $ZrO_2$  innerhalb der bekannten Größenordnungen zu beobachten ist, weiten sich die radialen Risse für 5,3 Vol% feinem  $ZrO_2$  weniger als halb so stark auf. Das Maximum des Aufweitens wird auch schon früher nach rund 100 min anstatt nach rund 260 min erreicht. Im Folgenden ist darüber hinaus eine leichte Verringerung der Rissbreite zu beobachten.

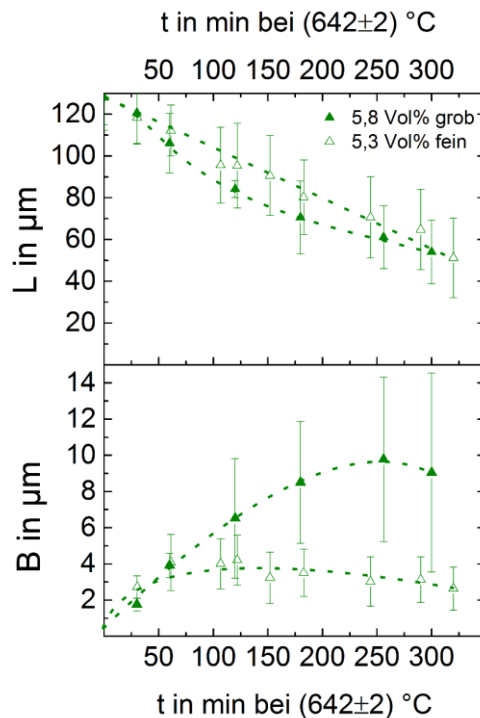


Abb. 55 Verlauf der vRs der radialen Risslänge  $L$  und -breite  $B$  bei isothermer Wärmebehandlung bei  $(642\pm 2)$  °C für GMK aus NCS und 5,8 Vol% grobem bzw. 5,3 Vol% feinem  $ZrO_2$  bei  $\approx 35\%$  rF. Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf der Risschließung nach.

### 4.8.3 Aufwölben

Im Zuge der Wärmebehandlungen war zu beobachten, dass sich die durch die radialen Risse erzeugten Segmente um den Vickersedruck herum beginnen aufzuwölben. Dieses Verhalten ist für NBS bei 656 °C sowie für NCS bei 661 °C in Abb. 56 dargestellt. Im Vergleich beider Gläser zeigen sich sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede. Für beide wird die pyramidale Kavität des Vickersedrucks wieder gefüllt und dadurch auf das Oberflächenniveau angeglichen, bzw. beim NCS sogar darüber hinaus angehoben, sodass sich die einzelnen Segmente verbinden. In beiden Gläsern zeigt sich das Aufwölben an den Kanten der radialen Risse am stärksten ausgeprägt, wobei es aber im NBS fast den gesamten Riss und im NCS nur etwa die erste Hälfte der Risslänge betrifft. Mit fortschreitender Wärmebehandlung verlagert sich das Maximum des Aufwölbens im NBS ins Zentrum des Segments, im NCS ist dies schwächer ausgeprägt. Generell ist das Aufwölben im NBS stärker (siehe Maßstäbe), mit Ausnahme des unteren rechten Segments, unter dem kein lateraler Riss existiert (vgl. Abb. 47). In beiden Gläsern durchschreitet das Aufwölben ein zwischenzeitliches Maximum bei etwa 111 min für NCS und etwa 180 min für NBS. Im Anschluss schwächt sich das Aufwölben kontinuierlich ab, sodass gemeinsam mit den sich aus dem Volumen heraus füllenden radialen Rissen wieder ein einheitliches Oberflächenniveau entsteht.

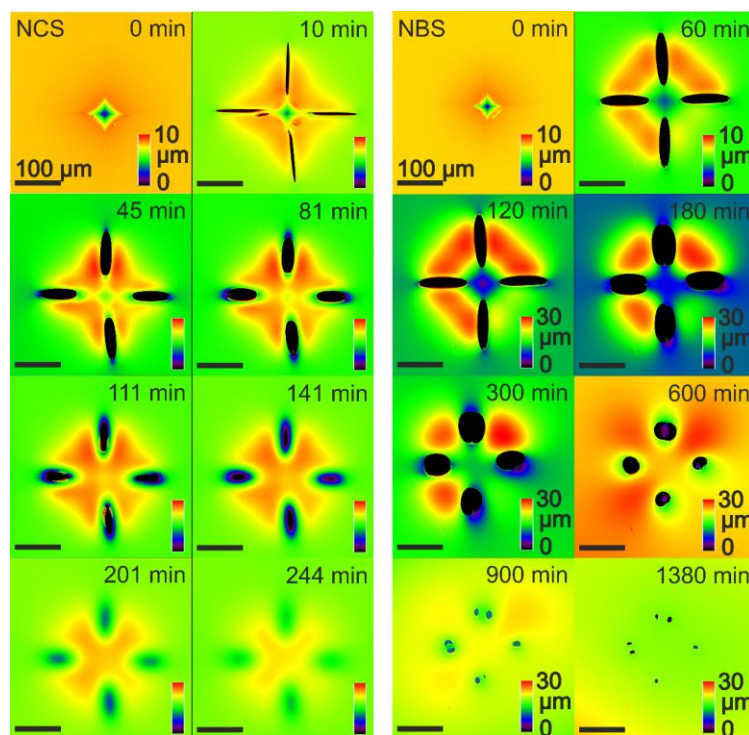


Abb. 56 Verlauf des Aufwölbens um den Vickersedruck herum bei isothermer Wärmebehandlung für NCS (links) bei 661 °C und  $\approx 45\%$  rF sowie für NBS (rechts) bei 656 °C bei 20 – 25% rF. Vgl. Abb. 40, Abb. 42 und Abb. 46 für NCS, sowie Abb. 40, Abb. 47 und Abb. 50 für NBS.

## Ergebnisse

Abb. 57 zeigt Oberflächenprofile um Vickersindrücke in GMK aus NCS und 0 – 33 Vol% grobem bzw. 5 Vol% feinem  $\text{ZrO}_2$  vor und nach isothermer Wärmebehandlung um  $642\text{ }^\circ\text{C}$  für 600 min (grob) bzw. 380 min (fein). Diagonale Höhenprofile über den Vickersdruck zu beiden Zeitpunkten sind in Abb. 58 dargestellt.

In den untersuchten Proben war die Aufwölbung nur in den wenigsten Fällen vollständig spiegelsymmetrisch, sowohl für reines Glas als auch für GMK. Reines Glas zeigte dabei die stärkste Aufwölbung. Im Vergleich der GMK mit 6 bzw. 12 Vol% grobem  $\text{ZrO}_2$  ist das Aufwölben der Segmente, wie auch die des pyramidalenindrucks, in etwa gleich stark. Für 17 Vol% zeigt sich eine leichte Abschwächung und für mehr als 17 Vol% überhaupt keine Aufwölbung mehr. Während für 22 Vol% noch eine Verringerung der Eindrucktiefe messbar ist, zeigen sich für 28 und 33 Vol% nur minimale oder gar keine Veränderungen.

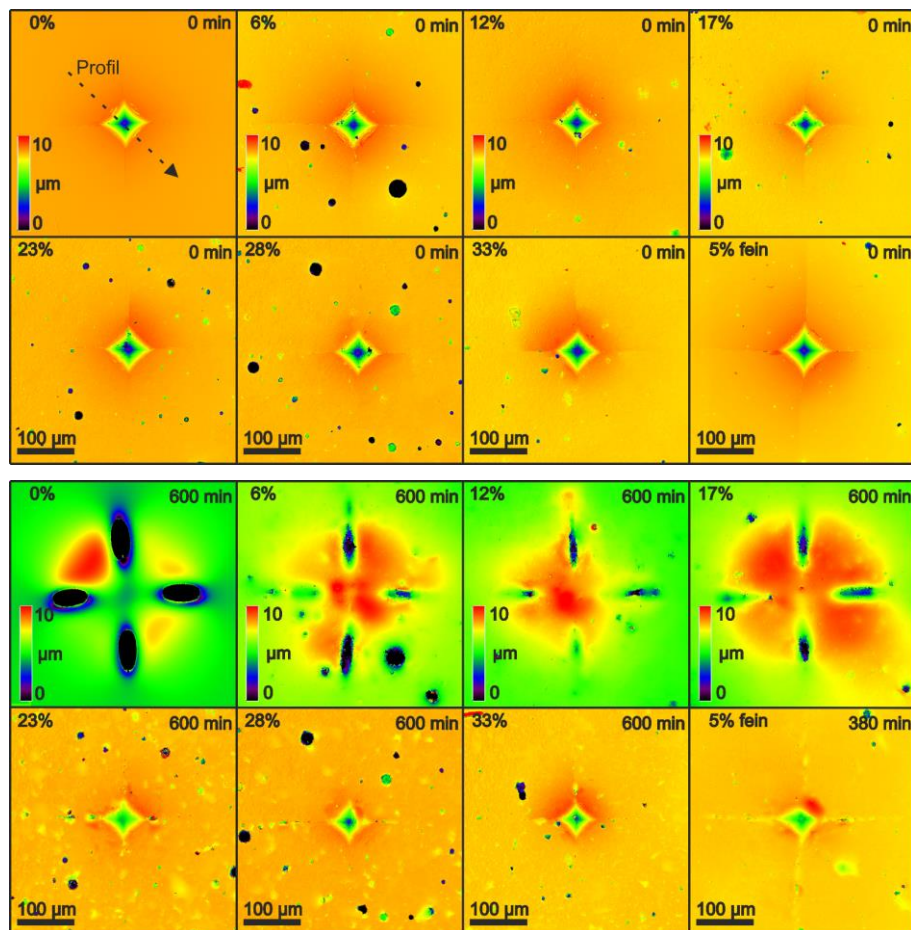


Abb. 57 LSM-Oberflächenprofile der GMK aus NCS und 0 – 33 Vol% grobem bzw. 5 Vol% feinem  $\text{ZrO}_2$  vor (oben) und nach 600 min isothermer Wärmebehandlung bei  $(642\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$  und 30 – 35% rF (unten), vgl. Abb. 51.

## Ergebnisse

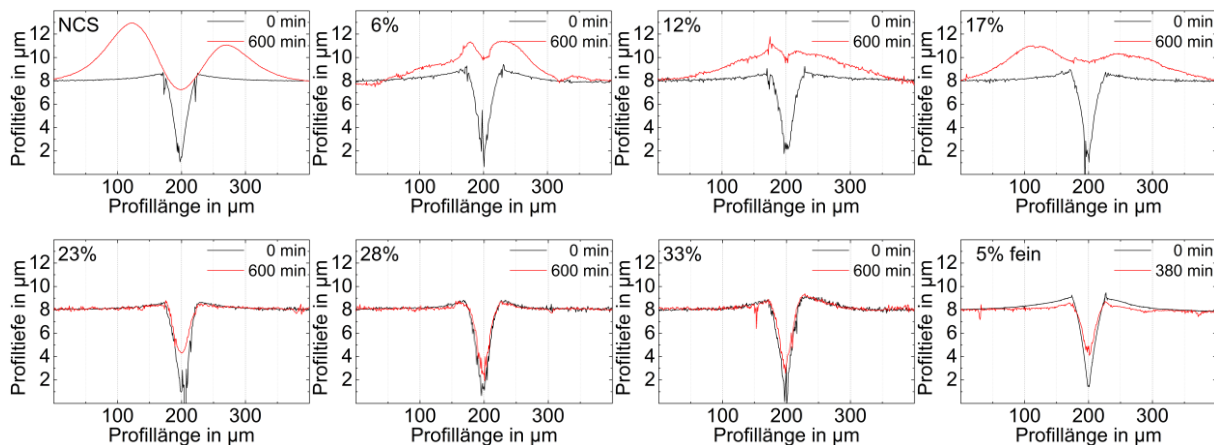


Abb. 58 Höhenprofile und Querschnitte durch den pyramidalen Eindruck des VE nach 600min bei 642 °C, vgl. Abb. 51 und Abb. 57.

### 4.9 Einfluss der Luftfeuchtigkeit

Da die Wärmebehandlungen bei (voll-)klimatisierter Laboratmosphäre durchgeführt wurden, musste geprüft werden, ob und welchen Einfluss die vorherrschende Luftfeuchtigkeit auf die vRs besitzt. Aus der Literatur ist bekannt, dass erhöhte Luftfeuchtigkeit die vRs beschleunigen kann {Gir11}.

Jahreszeitenabhängig schwankte die Temperatur dabei von 20 – 24 °C und die Luftfeuchtigkeit von <20% rF im Winter bis 50% rF im Sommer. Abb. 59 zeigt die vRs in NCS für unterschiedlich hohe Luftfeuchtigkeit, entsprechend den Monaten Januar (<20% rF), September (30 – 35% rF) und Juni (45 – 50% rF), bei  $(642 \pm 2)$  °C. Bezogen sind alle Messwerte auf die in Abb. 26 dargestellte gemessene Viskosität, die aufgrund der Messmethoden die Viskosität des trockenen Glases widerspiegelt. Eine erhöhte Luftfeuchtigkeit führt zu einer deutlichen Beschleunigung der Verkürzung der Risslänge. Zudem wird das Aufweiten anfänglich beschleunigt. Für 45 – 50% rF erreicht die Rissbreite bereits ihr Plateau, was vermutlich durch die sich so schnell verkürzende Risslänge hervorgerufen wird. Dass offenbar nicht alle Risse gleich stark von einer beschleunigten Verkürzung betroffen sind, zeigt sich in der erhöhten Standardabweichung zum Mittelwert der Risslänge für steigende Luftfeuchtigkeit. Für die Rissbreite ist keine solche Veränderung erkennbar.

## Ergebnisse

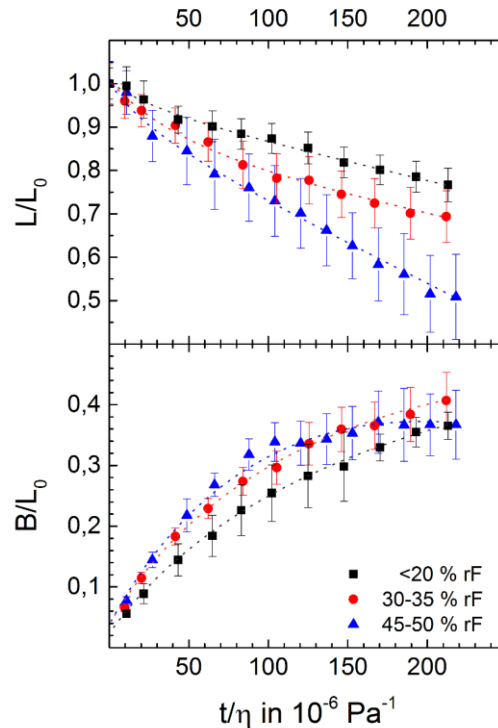


Abb. 59 Relative  $vRs$  in NCS bezogen auf den normierten viskosen Fluss  $t/\eta$  für unterschiedlich hohe Luftfeuchtigkeit bei  $642 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta = \eta$  des trockenen Glases. Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf der Rissschließung nach.

Der für NCS beobachtete beschleunigende Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Schließungsrate der Risslänge ist ebenfalls für die GMK nachweisbar. Die Abb. 60 zeigt die Längen- und Breitenschließung für eine Auswahl an GMK für die relative Luftfeuchtigkeit 30 – 35% und 40 – 45% bei  $22 - 23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Einzig das Verhalten des GMK mit 33 Vol%  $\text{ZrO}_2$  weicht von dem der übrigen ab. Für die GMK mit 6, 12 bzw. 17 Vol%  $\text{ZrO}_2$  ist bei 40 – 45% rF die Schließungsrate der Risslänge erhöht und das Aufweiten der Breite verringert. Überdies erreicht das Aufweiten ein Maximum und verringert sich im weiteren Verlauf wieder, was für die geringere Luftfeuchtigkeit nicht zu beobachten ist. Der GMK mit 33 Vol% zeigt im Vergleich dazu die gegenteiligen Veränderungen. Hier weitet sich die Rissbreite stärker auf und die Risslänge verringert sich zu Beginn langsamer. Es zeigt sich anschließend aber eine kontinuierliche Längenschließung für 40 – 45% rF. Für 30 – 35% rF ist dagegen weder ein Aufweiten noch eine Verringerung der Risslänge nach der initialen Rissschließung bis etwa  $30 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$  zu beobachten.

# Ergebnisse

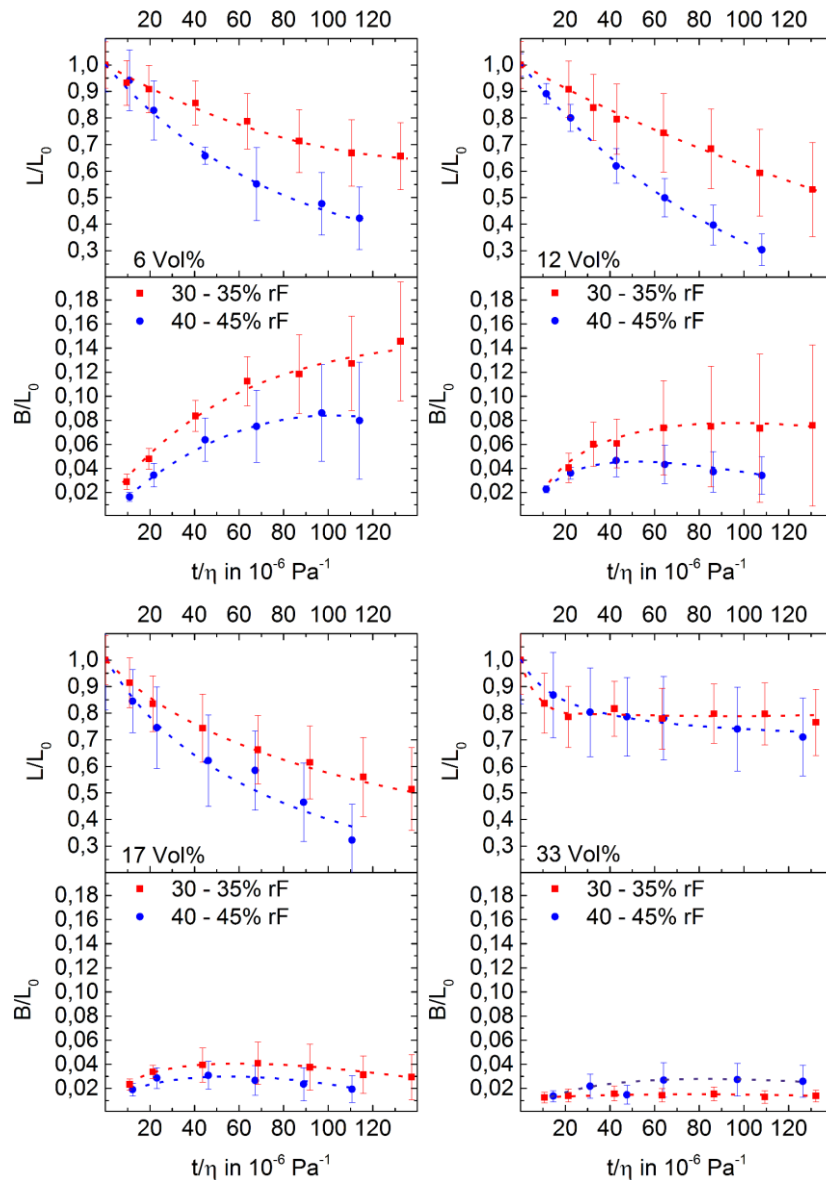


Abb. 60 Vergleich der relativen vRs für GMK aus NCS und 6, 12, 17 bzw. 33 Vol% grobem ZrO<sub>2</sub> bezogen auf den normierten viskosen Fluss  $t/\eta$  bei 642 °C und für eine Luftfeuchtigkeit von 30 – 35% bzw. 40 – 45% rF,  $\eta$  entspricht der Viskosität des trockenen NCS. Die gestrichelten Linien zeichnen zur Orientierung den Verlauf der Rissschließung nach.

## 5. Diskussion

### 5.1 Sintergefüge und Restspannungen

Für die gezielte Untersuchung der vRs in Gläsern und GMKs ist es notwendig, die vorliegenden Ausgangsbedingungen hinsichtlich erreichter Dichte und potenziell vorhandener Restspannungen zu prüfen.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Glases NCS liegt mit  $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  höher als der des monoklinen, "groben"  $\text{ZrO}_2$  mit  $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und niedriger als das tetragonale, "feine"  $\text{ZrO}_2$  mit  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (vgl. Tab. 3 und Tab. 4). Dies würde in den GMK aus NCS und feinem  $\text{ZrO}_2$  zu Zugspannungen bzw. mit grobem  $\text{ZrO}_2$  zu Druckspannungen um die kristallinen Füllerpartikel führen {Tod99}.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der gesinterten Gefüge zeigen, dass die groben  $\text{ZrO}_2$ -Füllerpartikel statistisch, aber nicht homogen, verteilt im gesinterten Gefüge vorliegen und für Volumenanteile <44% Gefüge mit einer relativen Dichte  $\geq 97\%$  hergestellt werden konnten (Abb. 24, Tab. 6). Für höhere Fülleranteile verbleibt eine steigende Restporosität in den Sinterkörpern zurück. Zudem expandierten die gesinterten Proben beim Erreichen einer Temperatur um  $1210 \text{ }^\circ\text{C}$ , was ein weiteres Verdichten verhindert (siehe Abb. 19 und Abb. 20). Dies lässt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen. Gekoppelte DTA und Massenspektroskopie-Messungen an 44 Vol%igen GMK haben gezeigt, dass  $\text{CO}_2$  im entsprechenden Temperaturfenster von der Probe emittiert wird (Abb. 18 oder im Anhang Abb. 75).  $\text{CO}_2$  als Ursache eine Aufblähens während oder infolge einer Sinterung wurde indes ebenfalls von Agea et al. untersucht {Age16} und ist die Folge aus dem Zusammenwirken von vollverdichteter Probenoberfläche, der Zersetzung/der Oxidation eines vorhandenen Carbonat-ähnlichen gebundenen oder gänzlich reduzierten Kohlenstoffs und der effektiven Viskosität im Gefüge, die den freiwerdenden Gasstrom behindert bzw. steuert. Der endotherme Peak im Bereich  $1181 - 1240 \text{ }^\circ\text{C}$  verstärkt das Aufblähen nochmals. Dieser Peak entspricht sehr gut der Umwandlung von monoklinem zu tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  bei  $1174 \text{ }^\circ\text{C}$  {Han00}. Die XRD-Messungen zeigen, dass das „grobe“  $\text{ZrO}_2$ -Ausgangsmaterial in monokliner und das „feine“  $\text{ZrO}_2$  zusätzlich teilweise in tetragonaler Struktur vorlag. Die Mischmahlung zur GMK-Herstellung führte zu keiner messbaren Veränderung der kristallinen Struktur (vgl. Abb. 17). Wird im Zuge des Sinterns die Umwandlungstemperatur um  $1174 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht, so wandelt sich das monokline  $\text{ZrO}_2$  wieder in die dichtere tetragonale Struktur um. Die durch die Phasenumwandlung eintretende  $\approx 4\%$ ige Verdichtung der kristallinen Struktur führt durch die zusätzliche Schrumpfung der

## Diskussion

Probengeometrie und den geringeren (hinderlichen) relativen Volumenanteil an rigidem Füller direkt zu einer Steigerung der Sinterrate. Für 63 Vol% des monoklinen unstabilierten  $ZrO_2$  war ein Lösen in Form von starkem Abrunden der Füllerpartikel oberhalb von 1170 °C zu beobachten (Abb. 24). Durch ihr Abrunden sind die Partikel, zusätzlich zum verringerten Volumen, einfacher zu arrangieren, was eine Erklärung für die Erhöhung der Sinterrate in Abb. 19 liefert. Da das grobe  $ZrO_2$  keine strukturstabilisierende Komponente wie beispielsweise  $Y_2O_3$  enthält, die zusätzlich viskositätssenkend wirken könnte, ist in diesem Fall eine chemische Viskositätssenkung auszuschließen.

Beide Effekte zusammen (die gesunkene effektive Viskosität und die zusätzliche Gasmenge) verursachen ein Aufblähen. Dies ist jedoch elementar von der vorhandenen absoluten Menge  $ZrO_2$  im GMK abhängig, da das Sintern durch einen hohen Fülleranteil bis zu den notwendigen Temperaturen hin verzögert werden muss. Bei einem zu geringen Fülleranteil schmilzt das Glas auf, bevor sich das  $ZrO_2$  umwandelt bzw. sich die Carbonat-ähnlichen Strukturen zersetzen.

In den gesinterten Gefügen der GMK lagen sowohl die ehemaligen Glaskörner als auch die  $ZrO_2$ -Partikel infolge der Mischmahlung weiter zerkleinert vor. Das grobe  $ZrO_2$  entsprach dadurch nicht massiven Kristalliten, sondern war als Hartagglomerat statistisch normalverteilt ins Gefüge eingebettet. Die GMK aus NCS und feinem  $ZrO_2$  zeigten dagegen deutlich inhomogen verteilte, netzartige Partikelverteilungen (Abb. 25). In beiden Fällen sind die kristallinen, rigid Partikel eingebettet in eine Glasmatrix, wobei auch die agglomerierten Partikel von Glasphase durchdrungen sind. Dadurch wird ein mögliches Spannungsfeld nicht gerichtet um einen massiven Füllerpartikel aufgebaut, sondern ist abgeschwächt über das gesamte von Glasphase infiltrierte Agglomerat verteilt. Abb. 51 zeigt, dass die erzeugten Risse nicht bevorzugt um die Füllerpartikel herum gelenkt werden, was eine Druckspannungszone bewirken würde, sondern die Füllerpartikel bzw. Agglomerate ohne Richtungsänderung durchschlagen. Darüber hinaus werden alle im Gefüge vorhandenen Spannungen mit Überschreiten von  $T_g$  in kürzester Zeit durch die Relaxation des Glasnetzwerkes abgebaut (vgl. Abb. 37, {Kes06} und {Gue08}) und haben auf die vRs bei Temperaturen von über 90 K über  $T_g$  keinen Einfluss. Dadurch ergibt sich für die möglichen Spannungen im gesinterten Gefüge nur ein geringes Potential, das Wachstum der eingebrachten Risse und die zu erhaltende initiale Risslänge zu beeinflussen. Aus diesen Gründen ist die mögliche Existenz von Druckspannungen im gesinterten Gefüge als vernachlässigbar hinsichtlich Rissentstehung und -schließung anzusehen.



## Diskussion

Wie aus der Literatur bekannt ist, bleiben, trotz des Spannungsabbaus durch die entstehenden Risse, um einen Vickersseindruck herum noch Restspannungen erhalten {Mar79} {Ker17} {Lac19}. An den Flanken des Vickersseindrucks vorhandene Druckspannungen sind eine Folge der durch das Eindringen der Vickerspyramide hervorgerufenen lokalen Verdichtung des Glases {Yos07} {Kat10}. Diese ist abhängig von der Art des Glases {Rou15}. Die aufgewölbten Kanten um den Eindruck sind hingegen eine Folge einer volumenkonstanten Verformung (vgl. Abb. 5 und Abb. 37). Normale Gläser, die nur Scherspannungen aufnehmen können, zeigen eine stärkere Aufwölbung gegenüber anormalen Gläsern, die zusätzlich verdichtet werden können {Bur04} {Yos05}.

Die durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen (siehe Abb. 37, Abb. 57 und Abb. 58) legen nahe, dass das NCS durch die Vickersindention verdichtet werden kann. Vorhandene Verdichtungen und Restspannungen können aber ebenfalls mit der Zeit oder durch Wärmebehandlung relaxieren, was Abb. 37 zeigt. Die Folgen dieser Relaxation sind eine Verringerung der Tiefe und partiell der Breite des Vickersseindrucks {Ans81} sowie der Breite der radialen Risse. Letzteres ist die Folge der relaxierten Druckspannungen an den Eindruckflanken, da diese die radialen Risse erzeugt haben bzw. offenhalten. Dass diese Druckspannung relaxiert sind zeigt sich ebenfalls an den feinen Rissen auf den Eindruckflanken in Abb. 37. Die Relaxationszeit kann durch eine Temperaturerhöhung deutlich verkürzt werden und tritt mit Annäherung bzw. Überschreiten von  $T_g$  unmittelbar ein.

Die Abb. 58 verdeutlicht, dass es mit steigendem Fülleranteil zu einer Abnahme der Relaxation des pyramidalenindrucks kommt. So ist für GMK mit mindestens 23 Vol%  $ZrO_2$  selbst nach 600 min bei 642 °C nur eine geringfügige Verringerung der Eindruckbreite erkennbar, entgegen der in NCS beobachteten nach nur 10 min bei 539 °C (Abb. 37). Dem gegenüber steht allerdings eine stärkere Aufwölbung an den Eindruckkanten bei vergleichbarer Eindrucktiefe. Daraus ist zu schließen, dass die GMK im Vergleich zum NCS nur in geringerem Maß verdichtet werden können und sich daher stärker über Scherspannungen verformen, wenn die Vickerspyramide in die Glasoberfläche eindringt. Das hat ebenfalls zur Folge, dass weniger Restspannungen nach dem Eindringen der Vickerspyramide zurückbleiben bzw. vom Material gespeichert werden können. Die eingebrachte Energie muss folglich auf anderem Weg umgesetzt werden. Dies zeigt sich an der erhöhten initialen Risslänge. Diese steigt leicht von 127  $\mu m$  im NCS auf 133  $\mu m$  im GMK mit 6 Vol% grobem  $ZrO_2$  an (Tab. 8), trotz größerer Vickershärte. Die Vickershärte steigt kontinuierlich mit dem Fülleranteil an, was eine Erklärung für die in gleichem Maß kleiner werdende initiale Länge der radialen Risse ist, da aufgrund der höheren Härte ein

geringerer Energieeintrag ins Material erfolgt. Darüber hinaus muss ein wachsender Riss in den glasig-kristallinen Gefügen der GMK öfter und in kürzeren Abständen mit den Füllerpartikeln bzw. Agglomeraten interagieren. Eine Rissab- oder -umlenkung konnte nicht beobachtet werden, sodass die Risse größere Füllerpartikel und Agglomerate durchschlugen (vgl. Abb. 52). Nach den Ergebnissen der Gefügeanalyse aus der Tab. 6 trifft der wachsende radiale Riss entsprechend dem Fülleranteil, zweidimensional betrachtet, alle  $32 - 6 \mu\text{m}$  auf einen Füllerpartikel oder ein Agglomerat. Das bedeutet bei einer durchschnittlichen initialen Risslänge von rund  $125 \mu\text{m}$  etwa (2 Mal) 4 bis 26 Übergänge zwischen Glas und Füller. Aus diesem Grund kann die verringerte initiale Risslänge ebenfalls auf die beim Durchschlagen der Füllerpartikel bzw. Agglomerate zusätzlich aufzuwendende Energie zurückzuführen sein.

### 5.2 Kondensation und Oberflächenkorrosion

Aus der Literatur ist bekannt, dass im Glas wachsende Risse einen Einfluss auf die sie umgebende chemische Zusammensetzung des Glases haben können {Lan91} {Hor02} {Cel07}. Um einen Einfluss der durch den Riss beeinflussten Oberflächenchemie der entstandenen Rissflanken auf die untersuchten Rissschließungsversuche ausschließen zu können, wurde das Korrosionsverhalten des NCS Glases näher untersucht. Das NBS zeigte im Vergleich keine Anzeichen einer Oberflächenkorrosion.

Das NCS zeigte nach 24 stündiger Lagerung an Luft bei einer Luftfeuchtigkeit von 20% leichte bzw. bei 45 – 50% rF deutliche Anzeichen von beginnender Glaskorrosion in Form von sich bildenden kuppelförmigen, Natrium-reichen Präzipitaten, wie sie ebenfalls aus der Literatur bekannt sind ({Rae09} {Rae14}). Die Präzipitate bildeten sich bevorzugt entlang der Rissflanken sowie um die Risspitze, wie Abb. 33 – Abb. 36 zeigen. Als Ursache dafür ist ein Natriumüberschuss auf den Rissflanken zu identifizieren. Durch die dem Riss vorauslaufende Zugspannungszone {Wan78} {Rim18} hat sich, zur Relaxation des aufgeweiteten Glasnetzwerks {McA58} {Bry99} Natrium auf der Rissflanke diffusiv angereichert {Lan91} {Hor02}. Untersuchungen von Célarié et al. zeigen, dass die Geschwindigkeit des Natriumtransports von der Rissflanke auf die Glasoberfläche durch Oberflächendiffusion erklärbar ist, sofern von einem Natriumüberschuss gegenüber der Glaszusammensetzung ausgegangen werden muss {Cel07}. Nicht abschließend geklärt ist eine Beteiligung der oberflächlich angelagerten Hydroxylgruppen oder sogar eines wenige Atomlagen dicken Wasserfilms auf der Rissflanke und der Glasoberfläche am Natriumtransport. Beides würde den Natriumtransport zusätzlich beschleunigen.

## Diskussion

Festzustellen ist aber, dass entlang der Risskanten verstärkt und mit zunehmender Zeit Präzipitate entstehen, sich ausbreiten und wachsen, was nur auf einen sich ausbreitenden Natriumüberschuss zurückzuführen sein kann.

In der Rissspitze konnte zudem die fortschreitende Kondensation von Wasser aus der Atmosphäre beobachtet werden (Abb. 33). Das Kondensat wird dabei offenbar durch Kapillarkräfte entlang der Rissfront der radialen Risse bis zum lateralen Riss im Glasvolumen transportiert, wie Abb. 34 zeigt. Die Kondensation an der Rissspitze, aus der Literatur bekannt aus {Cic08} {Gri08} {Str13c}, macht die kinetische Steuerung der Bildung, des Wachstums und der Ausbreitung der Präzipitate durch die Luftfeuchtigkeit deutlich. Der Vergleich von Abb. 33a und b verdeutlicht, dass die Präzipitatbildung an der Rissspitze beginnt, da dort zuerst ausreichend Wasser vorhanden ist, um den Natriumtransport von der Rissflanke auf die Glasoberfläche zu forcieren. Mit zunehmender Auslagerung der Proben zeigt sich aber ebenfalls eine fortschreitende Rücklösung der Präzipitate im wachsenden Kondensat. Dies führt zusammengenommen zu der Schlussfolgerung, dass für die Präzipitatbildung und deren Wachstum ein enges Gleichgewicht zwischen Natriumüberschuss und Wasser notwendig ist.

Sowohl ein erhöhter Anteil von Wasser als auch von Natrium senkt bekanntermaßen die Glasviskosität {Sch57}, weshalb zu klären war, ob die Anreicherung beider Spezies eine Wirkung auf die vRs ausübt.

Abb. 36 zeigt, dass vorhandene Präzipitate nach einer Wärmebehandlung und dem Aufweiten der Risskanten verschwunden sind und eine Korrosion nicht mehr verstärkt an den ehemaligen Risskanten, sondern statistisch zufällig verteilt auf der gesamten Glasoberfläche auftritt. Daraus ist zu folgern, dass spätestens mit Überschreiten von  $T_g$  (535 °C) alle Präzipitate verschwunden sowie oberflächlich gebundenes oder in der Rissspitze kondensiertes Wasser verdampft sind. Zusätzlich verdeutlicht Abb. 37, dass auch alle Restspannungen mit Überschreiten von  $T_g$  vollständig abgebaut wurden, sodass ebenfalls kein Natrium mehr zur Relaxation von Restspannungen im Glasnetzwerk notwendig ist. Somit entspricht die Viskosität der Rissflanke zum Zeitpunkt der Rissschließungsuntersuchungen wieder der des Glasvolumens.

### 5.3 Viskose Rissschließung in Glas

#### 5.3.1 Makroskopische Risse

Das Schließen makroskopischer Risse von mehreren Millimetern oder Zentimetern Länge, beschränkt sich in der Literatur zumeist auf qualitative Betrachtungen. Hauptkriterium ist das Verschwinden des Risses {Doq15}, teilweise verbunden mit Untersuchungen zur Rückgewinnung mechanischer Eigenschaften {Xu12}.

Während der vRs ist in Abb. 39, übereinstimmend mit der Literatur ({Doq15} {Gar17}), zu beobachten, dass sich entlang der ehemaligen Risse geschlossene Bereiche und Poren zyklisch abwechseln. Verzweigungen führten zu einem verstärkten Aufweiten, sodass sich unregelmäßig geformte Kavitäten ausbildeten. Dies ist allerdings von der Risstiefe abhängig, da das ganze Volumen durchlaufende Risse nur ein Aufweiten, aber keine Rissschließung zeigen, was Abb. 38 verdeutlicht.

Dieses Verhalten geht auf das Bestreben der Oberfläche zurück, ihre Grenzflächenenergie zu minimieren. Bekannt ist dieses Verhalten ebenfalls von Flüssigkeitsströmen. Bei diesen führt das Phänomen der Plateau-Rayleigh-Wölbung oder -Instabilität zu einer zyklischen Segmentierung des Stroms, da jedes Segment eine sphärische Form angestrebt. Dazu verengt sich der Flüssigkeitsstrom, in Abhängigkeit von dessen Durchmesser, lokal, sodass sich isolierte Tropfen formen {Pla73} {Ray78} {Gla01}. Abb. 61 veranschaulicht einerseits die Plateau-Rayleigh-Instabilität von Flüssigkeitsströmen als auch deren Übertragung auf die makroskopische vRs. Im Fall der vRs ist die Treibkraft die gleiche, doch der Vorgang muss invers betrachtet werden, da er von den begrenzenden Rissflanken ausgeht und den Raum zwischen ihnen betrifft. Folglich bilden sich keine isolierten Bereiche, sondern die getrennten Rissflanken werden wieder verbunden und reduzieren dadurch ihre Oberfläche.

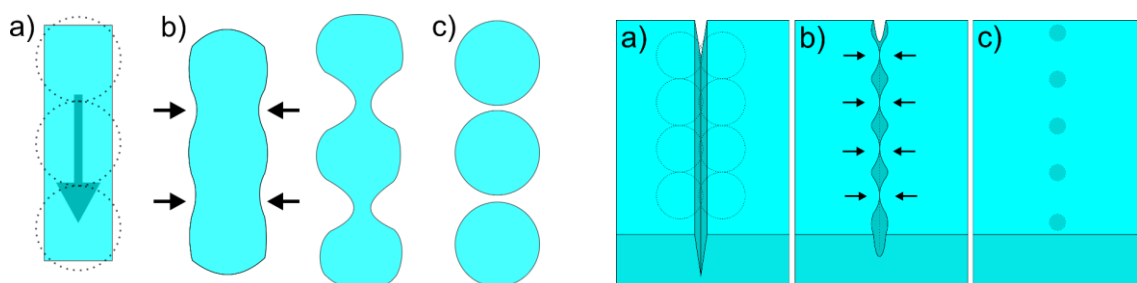


Abb. 61 Vergleich der Plateau-Rayleigh-Instabilität eines Flüssigkeitsstroms (links) und der vRs eines makroskopischen Risses (rechts); a) initialer Zustand, b) Einschnüren an den Phasengrenzen zur Oberflächenminimierung, c) Ausbilden von Sphären bzw. sphärischen Kavitäten.

## Diskussion

Nimmt man das zu Grunde liegende Bestreben, zur Reduzierung der Oberflächenenergie eine Kugelform anzustreben, so versuchen die Volumina entlang der Rissflanken dies durch Abrunden der Risskanten zu erreichen, was sich gleichzeitig als (scheinbares) Aufweiten des Risses äußert. Sofern der Riss das gesamte Probenvolumen durchschlagen und beide Flanken vollständig voneinander getrennt hat, ist deren Abstand zueinander dafür entscheidend, ob sich die Flanken im Zuge des Abrundens berühren werden. Ansonsten zeigt sich ein gleichmäßiges Abrunden entlang des Rissverlaufs, wie es die obere Reihe in Abb. 38 zeigt.

Endet die Rissfront allerdings im Probenvolumen, muss das Verhalten der Rissfront zusätzlich betrachtet werden. Die Rissfront wird ebenfalls versuchen ihre Oberfläche zu reduzieren, indem sie beide anliegenden Rissflanken wieder zusammenzieht. Dabei kommt es zudem zu einem Abrunden, wie es von Rissspitzen bekannt ist {Hrm88}. Außerdem wird das Glas, wenn ein Kontakt beider Rissflanken vorliegt, fortan als Einheit danach streben, seine Gesamtoberfläche zu reduzieren. Das führt zu einer fortschreitenden Reduzierung der Risstiefe und dem damit verbundenem Glattziehen der Glasoberfläche, wie es für flache Risse in Abb. 38 (untere Reihe) beobachtet wurde.

Zusammenfassend scheint der zeitliche Verlauf des viskosen Schließens makroskopischer Risse elementar von ihrer Tiefe abhängig zu sein.

### 5.3.2 Vickerseindrücke

Die durch Vickerseindrücke erzeugten Risse wiesen im Vergleich zu den makroskopischen Rissen Längen um  $125\ \mu\text{m}$  für NCS bzw.  $140\ \mu\text{m}$  für NBS (Tab. 8) sowie Tiefen um  $58\ \mu\text{m}$  bzw. um  $87\ \mu\text{m}$  auf (Abb. 42 bzw. Abb. 44). Wie aus Abb. 31, Abb. 32, sowie dem Verhältnis  $c/a > 2,5$  in Tab. 8 hervorgeht, handelt es sich bei den erzeugten Rissen um radiale Risse {Coo90}. Im NCS haben diese allerdings die Form von zueinander unabhängigen Flügeln, auch Palmqvist-Risse genannt. Im NBS formen sie einen gemeinsamen Half-Penny genannten Riss (vgl. Abb. 4). In beiden Fällen sind die radialen Risse mit einem Ende am pyramidalen Eindruck verankert und werden im Volumen von ihrer Rissfront begrenzt. Zusätzlich zerteilen der pyramidale Eindruck, die radialen sowie die lateralen Risse das Volumen um den Vickerseindruck herum in vier Segmente auf, die nur im fernerem Bereich noch mit dem Glasvolumen verbunden sind {Mar82} {Coo93}.

Aufgrund der geringeren räumlichen Ausdehnung kann die vRs der radialen Risse im Gegensatz zur Betrachtung der makroskopischen Risse nicht als weitestgehend unabhängig von er

## Diskussion

Risspitze bzw. -front betrachtet werden. Zusätzlich ist durch die Existenz des Vickers-eindrucks und des lateralen Risses mit zusätzlichen Effekten auf die vRs zu rechnen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die radialen Risse abrunden, verkürzen, aufweiten, (halb-)sphärische Poren bzw. Kavitäten formen {Hrm88} und sich Bereiche um die Vickers-eindrücke herum aufwölben {Chl04}. Diese Beobachtungen konnten nur zum Teil für die untersuchten Gläser bestätigt werden (Abb. 40). Die zu Grunde liegende Triebkraft für die vRs ist auch hier das Bestreben zur Oberflächenreduzierung durch Abrunden. Durch die begrenzte Risslänge und -tiefe tritt diese aber nicht, wie für die makroskopische Risse, zyklisch entlang der Risskante auf, sondern es gibt zwei zeitgleich ablaufende Mechanismen. Zum einen ist die Rissfront im Volumen bis hin zur Risspitze an der Oberfläche bestrebt, sich zuzuziehen, um die gesamte Oberfläche zu verringern und zum zweiten versuchen die isolierten Volumensegmente ihre Oberfläche durch Abrunden und Aufwölben zu minimieren, was aber gleichzeitig zum Aufweiten der radialen Risse führt. Die Rissfront ist dabei Teil des gesamten Glasvolumens, die Volumina der Segmente um den Vickers-eindruck herum aber jeweils unabhängig. Die Folge ist, dass beide Mechanismen in Konkurrenz zueinander treten, die sich zuziehende Risspitze und die den Riss aufweitenden abrundenden Segmente (vgl. Abb. 62).

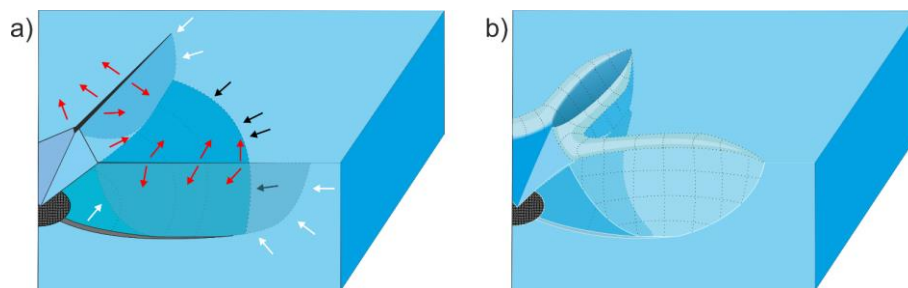


Abb. 62 Veranschaulichung der konkurrierenden Mechanismen der vRs von radialen Rissen: Schließen der Rissfront (weiß), Aufweiten der Rissbreite (schwarz) und Schließen des lateralen Risses (rot)(a), die zum Aufweiten der Rissbreite und zum Aufwölben der Rissegmente führen (b).

Je kleiner das abgetrennte Volumenelement dabei ist, desto stärker ist dessen Aufwölben, da eine Sphäre mit kleinerem Radius und damit gleichbedeutend einer stärkeren Oberflächenkrümmung angestrebt wird (vgl. Abb. 46 und Abb. 56). Das obere linke laterale Rissegment aus Abb. 46 weist die geringste Tiefe auf und in der Folge zeigt sich dort ebenfalls die stärkste Aufwölbung (Abb. 57 bzw. Abb. 58). Auch ist es das Segment, das die geringste Verkleinerung des lateralen Risses nach 60 min bei 642 °C aufweist. Das untere linke Segment endet im Vergleich tiefer im Volumen und zeigt die stärkste Verkleinerung nach 60 min (vgl. Abb. 46) sowie die geringste Aufwölbung aller Segmente (vgl. Abb. 57). Allerdings bewirkt auch ein Fehlen

## Diskussion

des lateralen Risses, wie im Vergleich von Abb. 47 und Abb. 56 (unten rechts) sichtbar ist, nur ein leicht verringertes Rissaufweiten.

Dennoch wird deutlich, dass das Aufwölben der Volumensegmente das Aufweiten der Rissflanken hervorruft. Durch das Aufweiten kommt es zur Vergrößerung des Rissspitzenradius. Aus dem Sintern ist bekannt, dass die Sinterrate vom Kontaktwinkel zwischen den sinternenden Teilchen abhängig ist. Der Kontaktwinkel ist im Fall der vRs das Äquivalent zum Öffnungswinkel der Rissspitze bzw. der Rissfront, sodass die Rate der vRs mit steigendem Öffnungswinkel sinkt. Deutlich wird dies in Abb. 42 für NCS. Im ersten Drittel bis etwa 100 min steigt die Rissbreite bis auf ein Plateau an, die Risslänge verkürzt sich bis zum ersten Messpunkt nach 30 min (extrapoliert) linear, das schwächt sich anschließend aber temporär bis 100 min ab. Der Öffnungswinkel der Rissspitze vergrößert sich dadurch (vgl. Abb. 56). Das spricht dafür, dass der Mechanismus der Riss-schließung von der Rissfront aus gedämpft wird, was so lange anhält, bis sich der Riss nicht weiter aufweitet. Dass das Aufweiten der Rissbreite ein Plateau erreicht, ist in der Verringerung der Risstiefe und im Schließen der lateralen Risse begründet. Da die Verringerung der Risstiefe im Zusammenspiel mit der Verkürzung der lateralen Risse (vgl. Abb. 46) wieder eine Verbindung der Segmente zum Glasvolumen herstellt, streben die Segmente fortan wieder die Verringerung der gesamten Oberfläche an und nicht mehr nur die des eigenen Volumens. In der Folge nimmt die Aufwölbung der Segmente ab, was Abb. 56 (vgl. Abb. 49 grün) verdeutlicht und die Riss-schließung verläuft wieder annähernd linear (siehe Abb. 42 ab 120 min).

Durch den Bezug der Rissbreite auf die Risstiefe, am Beispiel von NBS, in Abb. 63 wird die Änderung in deren Verlauf besonders deutlich. Solange der radiale Riss tiefer als breit ist, weitet er sich weiter auf. Sobald sich die Risstiefe aber auf die Hälfte der Rissbreite verringert und sich Risslänge und -breite angeglichen haben (vgl. Abb. 44), bleiben alle drei Messgrößen im festen Verhältnis von 1 : 2 : 2, sodass sich die Rissbreite im Folgenden annähernd linear verringert, wie es für eine (halbe) sphärische Kavität zu erwarten ist. Im NCS (vgl. Abb. 42) unterschreitet die Risstiefe bereits nach der ersten Wärmebehandlung die Rissbreite. In der Folge schwächt sich das Aufweiten fast gänzlich ab. Erst nach dem Angleichen von Risslänge und -breite verringert sich das Aufweiten, zu diesem Zeitpunkt ist der aufgeweitete Riss aber aufgrund der geringen Risstiefe fast vollständig wieder geschlossen.

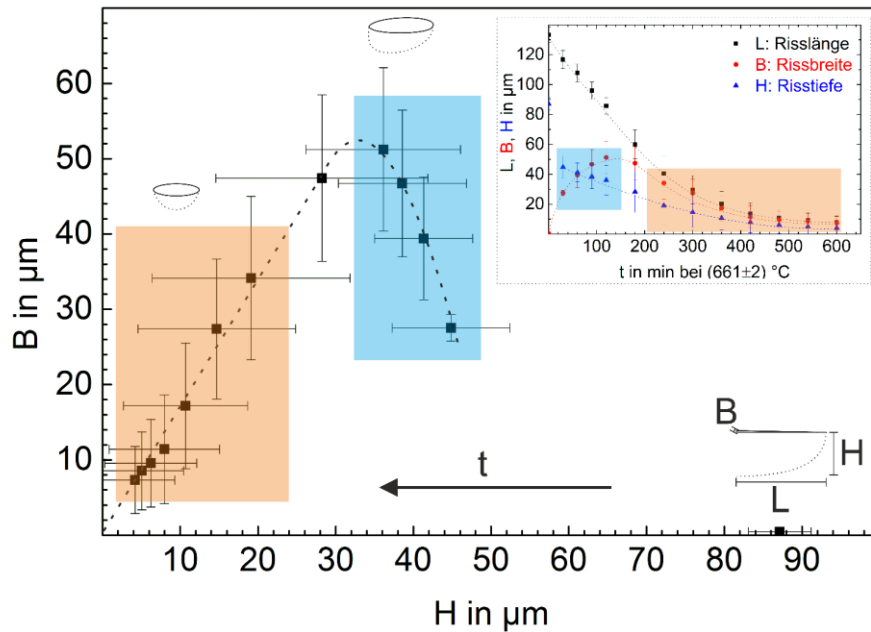


Abb. 63 Auftragung der Rissbreite in Abhängigkeit zur Risstiefe für NBS, eingebettet zum Vergleich Abb. 44; blau hinterlegt: Risstiefenunabhängiges Aufweiten des Risses, orange hinterlegt: Risstiefenabhängige, annähernd lineare Verringerung der Rissbreite durch das Angleichen von Risslänge, -breite und -tiefe im Verhältnis 2 : 2 : 1.

Die radialen Risse im NCS weiteten sich aufgrund der geringen initialen Risstiefe sowie deren schnelle Reduzierung unter die Hälfte der Rissbreite weniger stark auf als im NBS, sodass sich keine sphärischen, sondern flache elliptische Kavitäten formten.

Für NBS konnten sphärische Poren beobachtet werden. Dass diese zum Teil mittig geteilt vorlagen, ist aus der Literatur allerdings nicht bekannt. Für dieses Phänomen konnte keine abschließende Erklärung gefunden werden. Als Hypothese ist jedoch eine Wechselwirkung der radialen und lateralen Risse im Glasvolumen wahrscheinlich. In Abb. 64 ist die dargelegte Theorie grafisch veranschaulicht. Der Vergleich der lateralen Risslänge beider Gläser in Abb. 31 zeigt, dass diese sich im NBS fast bis zur radialen Risspitze ausdehnen, im Gegensatz zu etwa zwei Dritteln im NCS. Dadurch und durch die größere Risstiefe sind deutlich größere Volumensegmente vom Gesamtvolumen abgetrennt. Die Folge ist ein längeres und stärkeres Aufwölben bzw. Aufweiten (siehe Abb. 40), da die Segmente erst später wieder, infolge des Verkürzens der lateralen Risse, mit dem Gesamtvolumen verbunden werden.

Da die lateralen Risse zudem flacher im Volumen entstehen als die radialen Risse tief sind, teilen sie die Volumensegmente zusätzlich (siehe Abb. 32). Das oberflächennähere Segmentstück wölbt sich aufgrund seines geringeren Volumens (gegenüber dem nichtgeteilten Segment) und dadurch, dass es nicht mehr durch die Rissfront des radialen Risses beeinflusst wird, stärker auf (Abb. 64b). Der untere Segmentteil rundet sich nach dem bekannten Muster ab bzw. wölbt sich ebenfalls, aber schwächer, auf, da es zum Großteil noch mit dem Gesamtvolumen



## Diskussion

verbunden ist. Dadurch ist es möglich, dass beide Segmentteile keine direkten Verbindungen ausbilden, sodass die lateralen Risse nur sehr langsam von ihren Rissfronten aus geschlossen werden (vgl. Abb. 46). Dadurch schließen sich die lateralen Risse langsamer als die Rissfront tiefer im Volumen. Der beobachtete emporwachsende Steg (Abb. 64d) ist folglich die ursprüngliche Rissfront des radialen Risses im Volumen und die sie umgrenzenden Kavitäten die Folge der durch die starke Aufwölbung verzerrten Reste der lateralen Risse. Dass die ehemalige Rissfront zu einem Steg emporwächst, ist das Resultat der Verankerung des Risses an der (ehemaligen) Ecke des pyramidalen Eindrucks sowie der sich fortwährend verkürzenden und abrundenden Risspitze. Durch diese zwei Ankerpunkte wird die Rissfront aus dem Volumen emporgehoben, um die Oberfläche des Risses zu reduzieren.

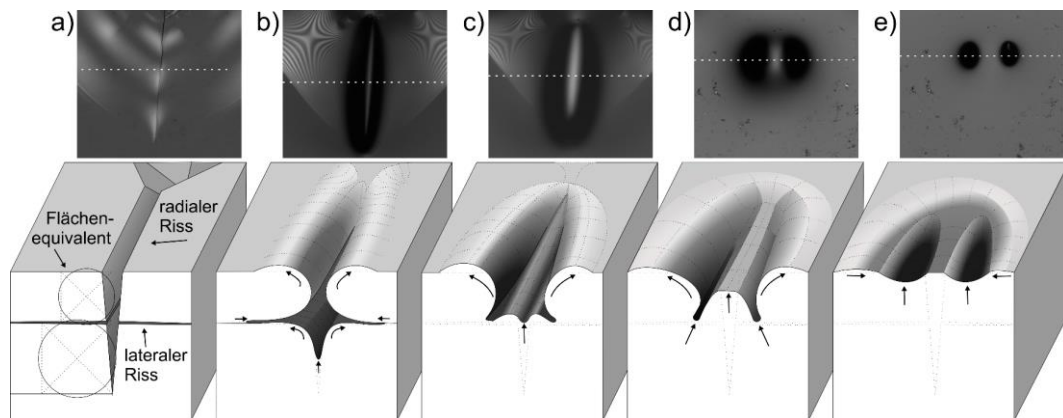


Abb. 64 Schematischer Verlauf der vRs in NBS mit dem Aufweiten der Rissflanken (b), und dem Emporheben eines Stegs entlang der ursprünglichen radialen Rissfront (c - e). Querschnitt durch einen radialen Riss, der im Volumen durch den lateralen Riss geteilt wird.

### 5.3.3 Masterkurve

Die Auftragung der relativen Risslänge  $L$  und -breite  $B$  bezogen auf die initiale Risslänge  $L_0$  als Funktion des normierten viskosen Flusses  $t/\eta$  (Gleichung 17) erweist sich als geeignet, um den relativen Fortschritt der vRs für radiale Risse in den untersuchten Gläsern NCS (Abb. 48 und Abb. 49) und NBS (Abb. 50) temperaturunabhängig in jeweils einer Masterkurve darzustellen. Die Erweiterung des Modells der Masterkurve um die Dimension des Fülleranteils ermöglicht es zudem den Verlauf der vRs in verschiedenen GMK miteinander zu vergleichen (siehe Abb. 52). Durch die Anwendung dieses Modells ist es möglich, die vRs von längenunabhängigen Rissen zeitlich vorherzusagen, sofern die Viskosität bei der anliegenden Temperatur bekannt ist. Ist wiederum die Temperatur bzw. die Viskosität vorgegeben, kann durch diese Abhängigkeit zu  $t/\eta$  ein zeitlicher Rahmen für die prozentuale Risschließung ermittelt werden. Da das

## Diskussion

Modell bisher nur an zwei Gläsern getestet wurde, kann durch die geringe Datenlage nicht von einer Allgemeingültigkeit gesprochen werden, dennoch scheint das Modell auf stark verschiedene Glaszusammensetzungen und dadurch ebenfalls abweichende Viskositätsverläufe anwendbar zu sein.

Im Vergleich beider untersuchten Gläser war der Verlauf der  $vRs$  für NBS etwa um den Faktor 2,5 gestreckt. Die  $vRs$  verläuft also bei gleicher Viskosität im NBS langsamer als im NCS. Die experimentellen Parameter waren für beide Versuchsreihen vergleichbar oder identisch (Ofen, Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Zyklusdauer, Probengröße, initiale Risslänge). Nicht in der Auftragung wurden dagegen die Parameter der Risstiefe, Geometrie und Oberflächenspannung berücksichtigt. Im NCS lagen die radialen Risse als isolierte Flügel, im NCS dagegen als durchgängige Half-Penny-ähnliche Risse vor und wiesen zusätzlich eine größere Risstiefe auf. Der Einfluss der Oberflächenspannung  $\gamma$  auf die  $vRs$  wurde in der Auftragung nach Gleichung 17 im normierten Fluss  $t/\eta$  als temperaturkonstant angenommen und nicht berücksichtigt.

Die Berechnung der Oberflächenenergie aus der Summe ihrer Einzelkomponenten der Glaszusammensetzung aus Tab. 2 ergibt bei 900 °C für NCS 400 mJ/m<sup>2</sup> und für NBS 315 mJ/m<sup>2</sup> {Die42} {Sch88}. Der Unterschied um den Faktor 1,3 ist allerdings nicht ausreichend, um die Streckung gänzlich zu erklären. Da die Oberflächenspannung allerdings von der Temperatur sowie der Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden kann {Par58} und die Wärmebehandlungen nicht bei 900 °C sondern bei rund 642 °C durchgeführt wurden, ist ein Unterschied größer 1,3 nicht auszuschließen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine direkte Messung der Oberflächenenergie vorgenommen werden, sodass diese Hypothese nicht abschließend zu prüfen war. Darüber hinaus muss die abweichende Rissgeometrie in beiden Gläsern im Formfaktor  $K$  in der Gleichung 17 einbezogen werden. In der Herleitung von Singh wurden indes nur die Risslänge und -breite für den Formfaktor berücksichtigt {Sin14}. Die bisherigen Betrachtungen zeigen aber, dass der Risstiefe eine entscheidende Bedeutung für das Aufweiten der Risse besitzt, sodass der Formfaktor um die Dimension der Risstiefe ergänzt werden muss, um den Verlauf der  $vRs$  für verschiedene Rissgeometrien anzugleichen. In der Abb. 65 wurde der Verlauf der  $vRs$  in NCS und NBS bei 661 °C und 30 – 35% rF zusätzlich auf die  $\gamma$  bezogen und anhand der initialen Risstiefe, die zwischen beiden Gläsern um den Faktor 2/3 abweicht (vgl. Abb. 42 bzw. Abb. 44), korrigiert. In der Folge verläuft die relative  $vRs$  der Risslänge und -breite in beiden Gläsern fast deckungsgleich. Ob dies ein generelles Verhalten ist, oder nur für den untersuchten Fall

## Diskussion

zutritt, muss indes durch Untersuchungen weiterer Glaszusammensetzungen und abweichenden Risstiefen evaluiert werden.

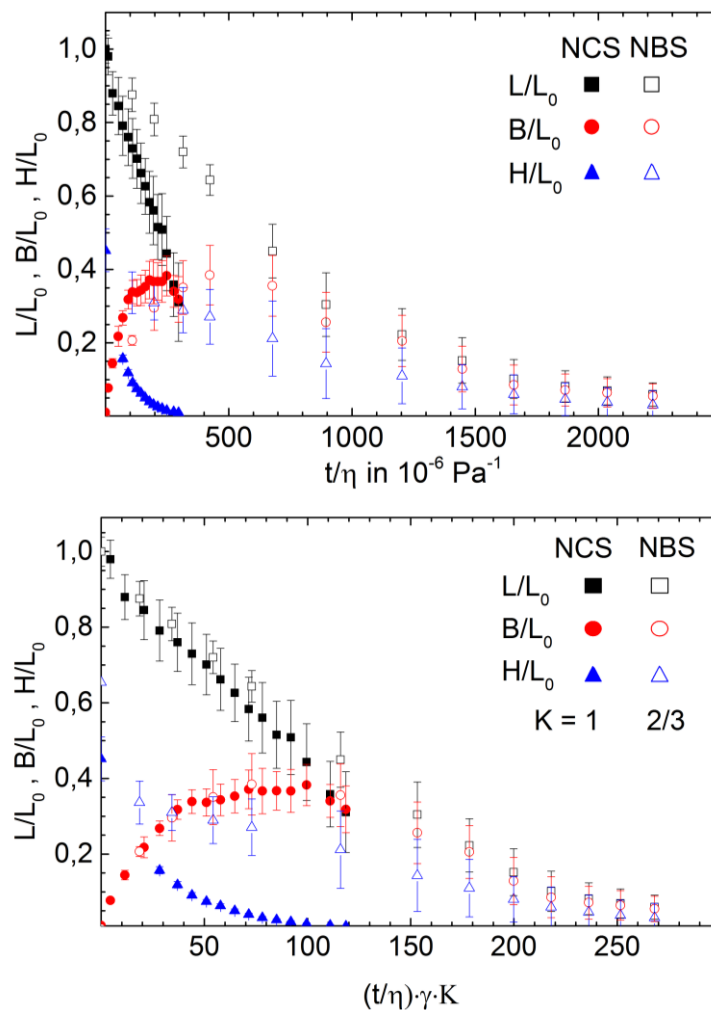


Abb. 65 Vergleichende Darstellung der relativen vRs in NCS und NBS bei 661 °C und 30 – 35% rF nur in Bezug auf den normierten viskosen Fluss  $t/\eta$  (oben) sowie auf die reduzierte Zeit durch den zusätzlichen Bezug auf die Oberflächenspannung  $\gamma$  und den Geometriefaktor  $K$  (unten).

Die experimentell gewonnenen und als Masterkurve in Abb. 48 aufgetragenen Daten der vRs, veröffentlicht in {Bla18}, konnten zwischenzeitlich über Simulation finiter Elemente durch Kanchika und Wakai abschnittsweise erfolgreich nachvollzogen werden {Kan19}. Dazu wurden aufbauend auf den Annahmen von Singh {Sin14} der radiale Riss als halbe Ellipse unterschiedlicher Aspektverhältnisse von Länge (" $2a$ "), Breite (" $2c$ ") und Tiefe (" $b$ ") beschrieben, wobei die initiale Risstiefe der halben initialen Risslänge entspricht. Eine Annahme, die mit den Beobachtungen in Abb. 31 für NCS näherungsweise übereinstimmt. Die Simulation prognostiziert die notwendige relative Zeit „Time“, die für das Verkürzen der Risslänge auf ein Viertel ihres Ausgangswertes notwendig ist. Ausgehend von der Gleichung 17 wurde der Formfaktor  $K$  als:

## Diskussion

$$K = \frac{t'_{25} \cdot L_0}{0,75} \quad \text{angenommen, wobei} \quad t'_{25} = B_0/L_0$$

dem Aspektverhältnis aus Rissbreite und -länge entspricht, sodass daraus folgt {Kan19}:

$$\frac{L}{L_0} = 1 - \frac{0,75}{t'_{25} \cdot L_0} \cdot \gamma \cdot \frac{t}{\eta} \quad (18)$$

Für den in Abb. 66 dargestellten Fit der experimentellen Daten aus {Bla18}, bzw. ebenfalls dargestellt in Abb. 48, mittels der Gleichung 18 wurden eine Oberflächenenergie von 300 mJ/m<sup>2</sup> und ein  $L_0$  von 100 µm angenommen. Die partiellen linearen Anpassungen stimmen bereichsweise mit den experimentellen Daten überein, was Abb. 66 zeigt. Übertragen auf die experimentellen Daten aus Abb. 49 und Abb. 50, sowie unter Kenntnis der initialen Risslänge und der aus den chemischen Zusammensetzungen errechneten Oberflächenenergie der jeweiligen Gläser ergeben sich die in Abb. 67 dargestellten Fitkurven. Die Unterschiede im errechneten Wert für  $T_{25}$  sind, neben der abweichenden Oberflächenenergie, in erster Linie durch experimentelle Abweichungen zu erklären. Durch die Wahl des Ofens (Erhitzungsmikroskop für Abb. 66 ({Bla18}) bzw. Abb. 48, sowie Schiebeföfen für Abb. 67) liegen den Messwerten unterschiedlich homogene Temperaturfelder, sowie Ein- und Ausschleusezeiten zugrunde. Vor allem die für die Messwerte nicht berücksichtigten im Erhitzungsmikroskop deutlich längeren Einschleusezeiten führen zur Stauchung der Messwerte und tragen dadurch zur Verringerung von  $T_{25}$  bei.

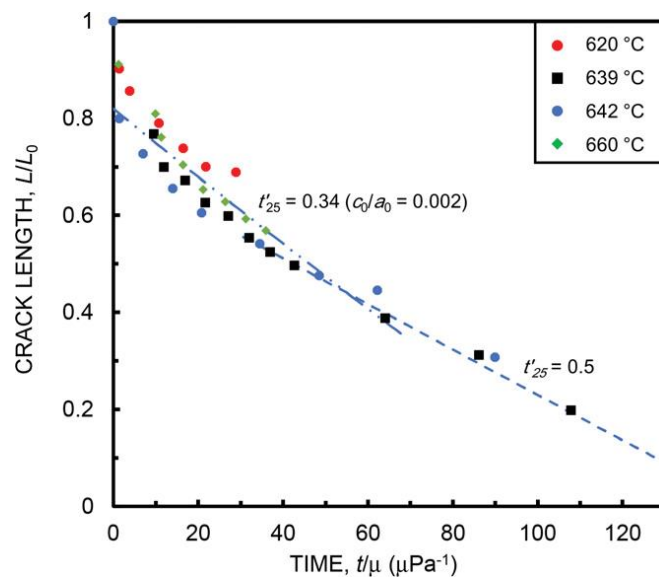


Abb. 66 Entnommen aus {Kan19}: Vergleich der experimentellen Daten aus {Bla18}, dargestellt in Abb. 48, über die Gleichung 19.

## Diskussion

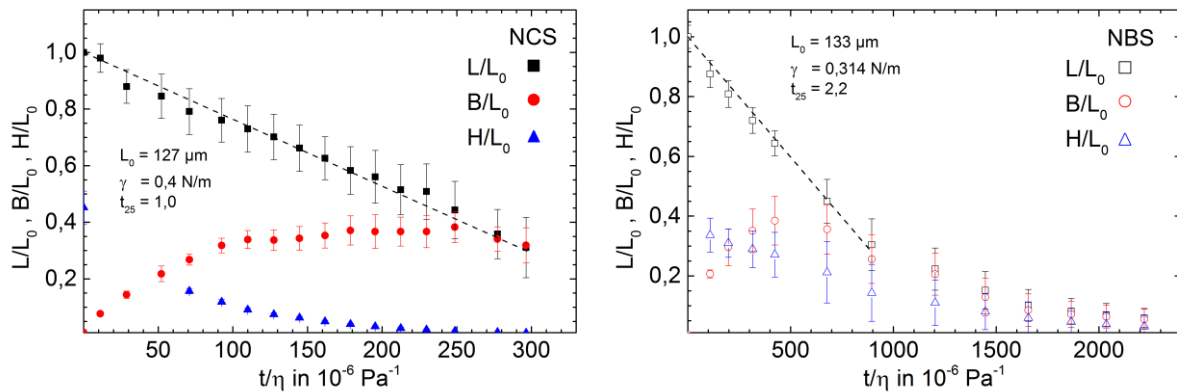


Abb. 67 Anwendung der Gleichung 19 auf die experimentell gewonnenen Daten der Verkürzung der Risslänge in NCS (links) und NBS (rechts) aus Abb. 49 bzw. Abb. 50.

Unberücksichtigt bleiben in dem beschriebenen Modell jedoch die Rissbreite und -tiefe, die auch für kleinere Bereiche nicht linear verlaufen. Auch für die Risslänge ist eine lineare Anpassung nur für den ersten Abschnitt der vRs geeignet, bis sich die Rissbreite nach dem maximalen Aufweiten der Risslänge angleicht und beide sich im Anschluss simultan wieder bzw. weiter verringert (vgl. Abb. 65). In Übereinstimmung mit dem Fazit aus {Kan19} ist es für ein umfassendes Verständnis der vRs notwendig, alle drei Dimensionen des Risses in den zeitlichen Ablauf einzubeziehen. Da dies aber den Rahmen dieser Arbeit deutlich überschreitet, sollte es Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Generell ist für die Bestimmung der vRs nach Gleichung 17 die Messung der initialen Risslänge  $L_0$  essenziell, da diese den gesamten weiteren Verlauf entlang der y-Achse streckt oder staucht. Ein zu geringes  $L_0$  verschiebt den gesamten Kurvenverlauf zu höheren Werten. Deutlich wird dies im Vergleich von Abb. 48 und Abb. 49. In beiden wurde das Glas NCS bei gleichen äußeren Bedingungen untersucht. Die Untersuchung unterschied sich allerdings in der Wahl des Ofens und der mikroskopischen Bildaufnahme. Die in Abb. 48 gezeigten Messwerte wurden im Erhitzungsmikroskop wärmebehandelt und lichtmikroskopisch untersucht. Die in Abb. 49 gezeigten Messwerte wurden im Schiebeofen wärmebehandelt und mittels LSM untersucht. Die Methode der Lichtmikroskopie ermöglicht die Messung von selbst sehr schmalen Rissen durch Interferenzphänomene, sodass  $L_0$  potenziell länger gemessen werden kann als durch das pixelweise Abrastern durch die Laserlichtquelle des LSM. Da aber der Riss in seiner Spitze sehr schmal ist, schließt sich dieser Bereich bei der ersten Wärmebehandlung ebenso schnell wieder, ohne dass es in diesem Zeitfenster zu einer Ausweitung in diesem Bereich kommen kann. Dies führt zu der beobachteten starken Längenreduktion in Abb. 48. Wenn sich ein Teil

der Risslänge aber mit dem ersten Aufheizen instantan schließt, so kann das Aufweiten der Rissbreite real nur noch einen ursprünglich kürzeren Riss betreffen und ist bezogen auf die ursprünglich gemessene initiale Risslänge  $L_0$  entsprechend kleiner. Würde man die Verläufe der vRs der Länge und Breite um die initiale Verkürzung der Risslänge von 20% verschieben, wären die Verläufe aus Abb. 48, Abb. 49, Abb. 59 (45 – 50% rF) sowie Abb. 53 (0 Vol%) näherungsweise deckungsgleich. Auch die relative Rissbreite würde nicht maximal 0,2, sondern  $\approx 0,44$  betragen, was ebenfalls im Bereich der anderen Messungen liegt.

Ebenfalls kam es gerätebedingt im Erhitzungsmikroskop zu einer längeren Aufheizzeit der Probe bis zur Zieltemperatur, die nicht für die isotherme Zeit der vRs einbezogen wurde. Daraus ergibt sich eine Stauchung der Verläufe, die sich mit jedem Zyklus aufsummiert, sodass sich eine fortwährend stärkere Stauchung ergibt. Auch die Temperaturmessung und -homogenität im Erhitzungsmikroskop ist als weniger genau als für die anderen verwendeten Öfen einzustufen. Gerätebedingt befindet sich das Thermoelement unterhalb der Probe neben einem (vergleichsweise) massiven Probenhalter aus Korund. Abschattung durch die Probe oder zusätzliche thermische Abstrahlung durch den Probenhalter sind nicht auszuschließen, können aber ebenfalls nicht quantifiziert werden. Dadurch sind die beobachtete Stauchung bzw. Verschiebung der vRs, wie auch das vergleichsweise niedrigere relative Aufweiten der Rissbreite, erklärbar.

### 5.4 Viskoses Fließen in den GMK

Durch den rigiden kristallinen Fülleranteil aus  $\text{ZrO}_2$  wird das viskose Fließen der entsprechenden Glasmatrixkomposite beeinträchtigt., was sich in der relativen Viskosität  $\eta_{rel}$  ausdrückt. In Abb. 68 sind die gesammelten Viskositätsdaten aus Abb. 27 aufgetragen und mit der Einstein-Roscoe-Gleichung (3) gefittet.

Deutlich wird, dass es trotz der Korrektur der ursprünglichen Messwerte durch die Gleichungen (6) und (7) nicht möglich ist, den gesamten Verlauf von  $\eta_{rel}$  mit einer einzelnen Kurve nachzubilden. Nur für die GMK bis  $\Phi = 17$  Vol%  $\text{ZrO}_2$  ist es möglich, einen sinnvollen Fit zu erzeugen. Der dafür genutzte Geometriefaktor  $n$  ist mit 1,3 im Bereich einer annähernd sphärischen Form, was mit den Beobachtungen aus den Gefügeanschliffen in Abb. 24 übereinstimmt. Der maximale Fülleranteil  $\Phi_{max}$  beträgt allerdings nur 20 Vol%. Dies hätte zur Folge, dass der nächste Messwert (23 Vol%) bereits nicht mehr (vollständig) verdichtet, was durch die Gefügeanalyse in Tab. 6 mit rund 92% (EHM) erreichter relativer Dichte ebenfalls bestätigt werden kann. Dennoch steht ein so geringer Fülleranteil im Widerspruch zu den aus der Literatur

## Diskussion

bekannten Fülleranteilen von bis zu 70 Vol% {Ros52} {Boc98c}. Des Weiteren zeigt ein Literaturvergleich, dass im vorliegenden Fall bereits 17 Vol% wirken wie etwa 40 Vol% in {Lej95} oder wie etwa 25 Vol% in {Mul07} und dass trotz höherer Geometriefaktoren von 2,5 bzw. 4,5 (vgl. Abb. 2 und Abb. 68). Darüber hinaus sind Abweichungen vom generellen exponentiellen Kurvenverlauf, wie sie in Abb. 68 für GMK mit  $\Phi > 23$  Vol% ZrO<sub>2</sub> zu beobachten sind, ebenfalls nur für Schmelzen sehr hoher Kristallgehalte bekannt {Cos05}, wobei dort die Viskosität ein Plateau erreicht und sich nicht weiter steigert.

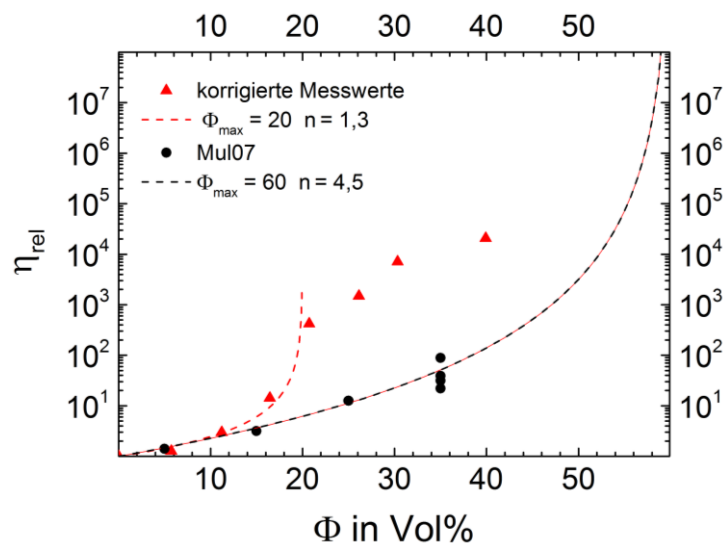


Abb. 68 Relative Viskosität  $\eta_{rel}$  ( $\eta_{eff}/\eta_{Glas}$ ) als Funktion des ZrO<sub>2</sub>-Volumenanteils  $\Phi$  für die korrigierten Messwerte aus Abb. 28, gefittet mittels (3) mit  $\Phi_{max} = 20$  Vol% und  $n = 1,3$  für  $\Phi < 24$  Vol% und Literaturwerte aus {Mul07}, gefittet mit  $\Phi_{max} = 60$  Vol% und  $n = 4,5$  zum Vergleich von (siehe Abb. 2).

Das beobachtete Verhalten lässt sich nur durch die Betrachtung der Gefüge erklären. Die als Rohstoff verwendeten ZrO<sub>2</sub>-Partikel wurden im Zuge der Mischmahlung teilweise stark zerkleinert (vgl. Tab. 4 und Tab. 6). Die entstandenen Partikel liegen nach dem Sintern sowohl isoliert als auch in größeren Agglomeraten in der Glasmatrix vor (vgl. Abb. 24). Daraus resultiert eine breite, teils bimodale Größenverteilung mit lokalen Verteilungsunterschieden. Eine solche Verteilung entspricht nicht den Randbedingungen der Einstein-Roscoe-Gleichung, nach der chemisch inerte, rigide Füller eng monomodal und gleichmäßig verteilt im Gefüge vorliegen {Ros52}. Generell führt eine nicht monomodale Verteilung zu Abweichungen gegenüber dem theoretischen Kurvenverlauf {Hon05}. Durch die vorliegende Partikelgrößenverteilung kommt es im Vergleich zu monomodal verteilten Partikeln bei kleineren Fülleranteilen zu einer Versteifung des Gefüges durch Interaktion der sich zusammenlagernden Füllerpartikel. Für  $\Phi \leq 17$  Vol% sind die Interaktionen der Füllerpartikel noch nicht ausreichend, um durch ein Zusammenlagern nach der Perkolationstheorie ein kontinuierliches rigides Gerüst zu bilden. Da

## Diskussion

ihr Abstand  $\zeta$  zueinander groß genug ist, agieren die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel bzw. -Agglomerate als einheitlich rigides Gerüst. Dadurch sind die notwendigen Randbedingungen der Einstein-Roscoe-Gleichung in diesem Bereich erfüllt. Dennoch kommt es bereits lokal zur Ausbildung von rigiden Clustern aus zusammengelagerten Partikeln, in denen die für die Viskositätsmessung aufgebrachten Kräfte anteilig übertragen werden können, ohne eine Verformung hervorzurufen. Die Folge ist eine deutliche Erhöhung von  $\eta_{rel}$ . Für  $\Phi > 17$  Vol% ist deshalb davon auszugehen, dass sich im gesamten Gefüge ein kontinuierliches rigides Perkolationsgerüst aus  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln und -Agglomeraten etabliert hat.

Da bei der Zylinderstauchmethode aber eine Kraft, bei entsprechend hoher Temperatur, auf die Probe ausgeübt wird, ist es ebenfalls möglich, dass Agglomerate oder die agglomerierten Partikel innerhalb eines Agglomerats gegeneinander abgeschert werden, sofern ausreichend fließfähige Glasphase in ihrer Umgebung vorhanden ist. In Abb. 69 sind der Durchmesser der Agglomerate  $\delta$ , deren Abstände zueinander  $\zeta$ , sowie das Verhältnis beider Werte als Funktion von  $\Phi$  dargestellt. Sinkt das Verhältnis zwischen  $\zeta/\delta$  unter den Wert von 2, ist der Abstand der Agglomerate zueinander also weniger als doppelt so groß wie deren Durchmesser, können die Agglomerate offenbar nicht mehr ohne Wechselwirkung gegeneinander verschoben werden. Dass die Agglomerate dennoch verschoben bzw. abgeschert werden können, resultiert aus der Tatsache, dass sich im gesinterten Gefüge größere glasige Bereiche erhalten haben (siehe Abb. 24). Aus diesem Grund steigt  $\eta_{rel}$  im Folgenden nur noch in dem Maße moderat an, in dem der Anteil und die Größe der glasigen Bereiche verringert wird, was am Verlauf von  $\zeta$  abzulesen ist. Dieser Verlauf endet erst, wenn das Gefüge mangels glasiger Bereiche rein füllerpunktgestützt vorliegt, was aber für  $\Phi = 44$  Vol% noch nicht in Gänze erreicht ist.

Zusätzlich ist zu beachten, dass die der Zylinderstauchmethode zu Grunde liegenden Annahmen von Nadai {Nad63} von rein newtonschem Verhalten während der Verformung ausgehen. Die Untersuchungen von {Deu02} legen aber nahe, dass ebenfalls nicht newtonsche Effekte bei der Verformung von Kompositen eine Rolle spielen können. Für die hier durchgeführten Untersuchungen ergaben sich allerdings keine Hinweise auf ein solches Verhalten. Darüber hinaus sind für die vRs keine nicht-newtonschen Effekte zu erwarten, da dort keine externen Kräfte auf die Probe wirken und die Umformungen bzw. Umordnungen im Vergleich zur Zylinderstauchmethode nur sehr kleine Volumina betreffen.



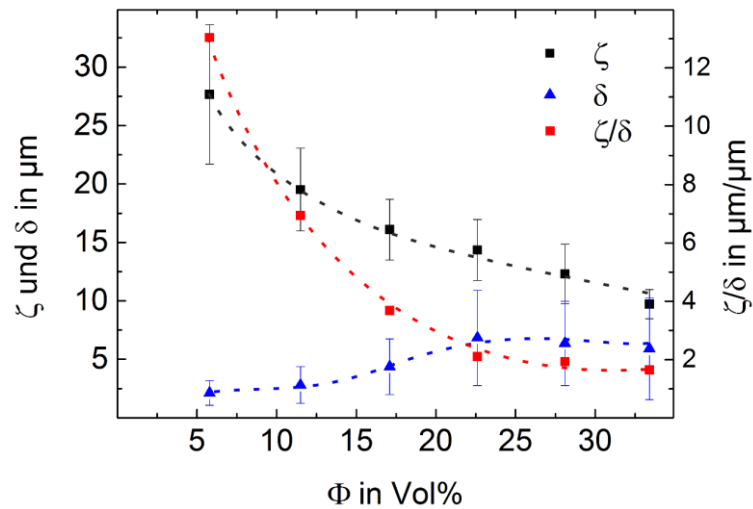


Abb. 69 Durchmesser der  $\text{ZrO}_2$ -Partikelagglomerate  $\delta$ , Abstand zwischen diesen  $\zeta$  und das Verhältnis beider Parameter  $\zeta/\delta$  als Funktion des  $\text{ZrO}_2$ -Volumenanteils im GMK  $\Phi$  (Daten aus Tab. 6). Die gestrichelten Linien zeichnen der Kurvenverlauf nach.

Der beobachtete Effekt einer künstlich gesteigerten effektiven Viskosität durch das Ausbilden eines rigiden Perkolationsgerüsts wird in der Betrachtung der GMK mit feinem  $\text{ZrO}_2$  besonders deutlich. In diesen liegt das  $\text{ZrO}_2$  gezielt inhomogen verteilt um die ehemaligen, deutlich größeren Glaskörner im dicht gesinterten Gefüge vor und bildet eine mehrschichtige rigide Hülle um die glasigen Bereiche. Aufgrund dieses dreidimensionalen rigiden Gerüsts (Abb. 24) wirken 5 Vol% des feinem  $\text{ZrO}_2$  wie etwa 20 Vol% des groben  $\text{ZrO}_2$  auf die effektive Viskosität des GMK (siehe Abb. 27). Dennoch ist es im Zuge der Zylinderstauchmessung durch die größeren glasigen Bereiche weiterhin möglich diese Strukturen zu verformen bzw. zu stauchen.

Der Zeitpunkt, an dem sich ein lokales bzw. kontinuierliches Perkolationsgerüst im sinternenden Gefüge ausbildet, kann an der Verschiebung der erhaltungsmikroskopischen Fixpunkte in Abb. 22 und Abb. 23 abgelesen werden. Während die Partikel des groben  $\text{ZrO}_2$  erst ab einem Volumenanteil von 12% eine Erhöhung des Schwindungsendes bewirken, tritt dies für das feine  $\text{ZrO}_2$  bereits für 5 Vol% auf. Zudem verschiebt sich die 1%ige Schwindung für Volumenanteile  $\geq 16\%$ . Das spricht dafür, dass sich bereits kurz nach dem Schwindungsbeginn ein Perkolationsgerüst ausgebildet und das makroskopische Fließen hemmt. Einzig 6% des groben  $\text{ZrO}_2$  bewirken dagegen sogar eine geringfügig beschleunigte Verdichtung (Abb. 19). Dies wird potenziell dadurch hervorgerufen, dass die Füller aufgrund ihres geringen Volumenanteils während des Sinterns in der Schmelze vollständig voneinander isoliert vorliegen und nicht interagieren. Zudem ist es denkbar, dass die Partikel, sofern sie noch nicht vollständig von der Schmelze benetzt sind, effektiver durch diese in vorhandene Restporosität verschoben werden können, was Untersuchungen von {Mul07} und {Ebe09} nahelegen.

## 5.5 Viskose Rissschließung in GMK

Aus den Betrachtungen der vRs in Gläsern geht hervor, dass der Prozess der Rissschließung kinetisch von der Viskosität gesteuert wird, dabei koexistieren aber sowohl makroskopische/globale als auch lokale Fließprozesse, die in Konkurrenz zueinander treten. In GMK wird das makroskopische viskose Fließen durch die rigiden Füller gehemmt, was am Anstieg der relativen Viskosität messbar ist. Diese wirkt allerdings in erster Linie auf die makroskopischen Fließprozesse des Aufwölbens als auf die lokalen Fließprozesse an der Rissfront.

### 5.5.1 Einfluss des Fülleranteils

Für die vRs in GMK sind mit steigendem  $\Phi$  zwei im ersten Moment gegensätzliche Beobachtungen verbunden. Zum einen verringert sich das Aufweiten der Risse, zum anderen verkürzt sich die Risslänge schneller.

Es zeigt sich ein klares Optimum der vRs für einen Volumenanteil von 17% groben  $ZrO_2$ . Für diesen ist das Aufweiten minimal und die Verkürzung der Risslänge ist maximal. Bis zu diesem Anteil steigt die Rate der Längenschließung, wie es aus Abb. 53 hervorgeht. Gleichzeitig schwächt sich aber das Aufwölben der Segmente und in dessen Folge gleichsam das Aufweiten der radialen Risse kontinuierlich ab. Da im Gegensatz zu den Viskositätsmessungen mittels Zylinderstauchmethode während der Wärmebehandlungen zur vRs keine zusätzliche, externe Kraft auf die Probe ausgeübt wird, die eine Verformung oder Umordnung unterstützen könnte, ist die beobachteten vRs einzig das Resultat der Oberflächenminimierung durch viskoses Fließen. Das verringerte Aufweiten ist aus diesem Grund direkt auf die durch die Erhöhung der effektiven Viskosität gehemmte Aufwölben der Segmente zurückzuführen (Abb. 28). Die vRs, die von der Rissfront ausgeht, ist weniger stark davon betroffen und profitiert darüber hinaus zusätzlich vom verringerten Ausweiten der Rissbreite, weil sich die Rissspitze dadurch weniger stark abrundet. Die Konsequenz ist eine höhere Schließungsrate der Rissfront, was über das Verkürzen der Risslänge messbar ist. Darüber hinaus wird das Bestreben der Segmente sich durch Abrunden aufzuwölben durch eine sich schneller verringernde Risslänge und -tiefe zusätzlich verringert, da sie Segmente früher wieder mit dem Gesamtvolumen verbunden werden. Für  $\Phi > 23$  Vol% zeigt sich kein Aufwölben und damit auch kein Aufweiten mehr (vgl. Abb. 58 und Abb. 53), allerdings verringert sich auch die Schließungsrate der Risslänge und des Zufließens bzw. Wiederbefüllens des Vickerseindrucks. Das lässt den Schluss zu, dass von diesem Fülleranteil an keine makroskopische Verschiebung oder ein Umordnen der rigiden

## Diskussion

Füller im Gefüge mehr stattfinden kann, da sich ein rigides dreidimensionales Perkolationsgerüst ausgebildet hat. Durch die nicht gleichmäßige Verteilung der Füller im Gefüge existieren allerdings auch weiterhin noch größere glasige Bereiche (siehe Abb. 51). In diesen Bereichen ist weiterhin ein viskoses Fließen und eine begrenzte makroskopische Umordnung rigider Partikel möglich. Die ermöglicht das partielle Schließen von Rissen, wie es am Beispiel vom GMK mit 12 Vol% in Abb. 70 veranschaulicht ist. Dort sind Bereiche von rigiden Partikelclustern blau hinterlegt. Diese werden durch die ungleichmäßige Zerkleinerung der Glaskörner und  $ZrO_2$ -Partikel im Zuge der Mischmahlung und des Sinterns hervorgerufen und vereinigen sich mit steigendem Fülleranteil zu einem rigiden Gerüst. Für die vRs bedeuten sie jedoch in erster Konsequenz, in Abhängigkeit zu ihrer Größe und Ausdehnung, eine lokale Hemmung bis gänzliche Unterdrückung des makroskopischen viskosen Fließens und damit des Aufwölbens und Aufweitens der radialen Risse, wie es die blauen Pfeile in Abb. 70 verdeutlichen. Innerhalb der Cluster ist  $\zeta$  deutlich geringer als im Gefügedurchschnitt (Abb. 69), sodass es dort nicht möglich ist die einzelnen Partikel gegeneinander zu verschieben oder den gesamten Cluster zu verformen bzw. zu stauchen. In glasigen Bereichen, in denen das makroskopische Fließen nicht unterdrückt, sondern nur das Aufwölben gehemmt ist, schließt sich der Rissabschnitt schneller. Dies betrifft besonders stark den Bereich um die Risspitze (siehe rote Pfeile in Abb. 70). Dies bedingt auch die anfänglich starke Verkürzung der Risslänge mit der folgenden starken Abschwächung der Schließungsrate für  $\Phi > 17$  Vol%. Dieses Verhalten ist möglich, solange ausreichen große glasige Bereiche im Gefüge vorhanden sind. Der anschließende Verlauf der vRs ist abhängig vom makroskopischen Transport der Glasphase im Gefüge. Für  $\Phi \leq 33$  Vol% findet noch ein geringfügig Fortschreitende vRs statt, da die glasigen Bereiche nicht vollständig voneinander isoliert im Gefüge vorliegen. Tritt dies ein, so findet keine weitere vRs nach der initialen Verkürzung der Risslänge mehr statt, wie es für  $\Phi = 33$  Vol% zu beobachten war (siehe Abb. 53). Als Indikator für die Möglichkeit einer makroskopisch möglichen Umordnung im Gefüge hat sich die Veränderung des pyramidalen Vickerseindrucks erwiesen (siehe Abb. 58), da dieser als makroskopischer Defekt im Gefüge anzusehen ist. Wird dieser Defekt wieder gefüllt, verringert also seine Tiefe, so ist ein makroskopisches Fließen möglich. Zeigt sich keinerlei Veränderung, so ist auch das Schließen von radialen oder anderen Rissen oder Defekten in endlicher Zeit ausgeschlossen, wie es für  $\Phi \leq 28$  Vol% eintritt.

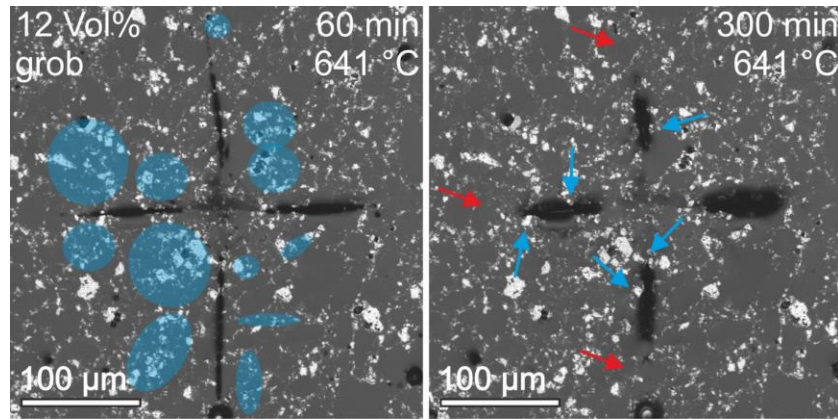


Abb. 70 Veranschaulichung des gehemmten makroskopischen Fließens (blaue Pfeile) durch rigide Partikelcluster (blaue Bereiche) im Zuge der vRs im GMK aus NCs und 12 Vol% grobem  $ZrO_2$  (vgl. Abb. 51). Die vRs von der Rissspitze aus wird durch größere glasige, im rigiden Perkolationsgerüst integrierte Bereiche beschleunigt (rote Pfeile). Größere, nicht ins Perkolationsgerüst integrierter glasiger Bereiche hemmen das Aufweiten nur geringfügig (rechter radialer Riss).

### 5.5.2 Einfluss des Gefüges

Neben dem reinen Anteil der Füllerpartikel im Gesamtvolumen hat ebenfalls das sich nach der Verdichtung erzeugte Gefüge einen Einfluss auf die vRs. Die Untersuchung der gezielt inhomogenen Gefüge aus NCS und feinem  $ZrO_2$ -Partikeln (siehe Abb. 25) zeigt, dass sich allein aufgrund der Partikelgröße und -verteilung beider Rohmaterialien ein kontinuierliches, dreidimensionales, rigides Perkolationsgerüst bilden kann. Dadurch bewirkte bereits ein Füllanteil von 5 Vol% eine deutliche Steigerung der effektiven Viskosität (vgl. Abb. 27).

Der Vergleich der vRs in GMK aus NCS und grobem bzw. feinem  $ZrO_2$  zeigt auf, welchen Einfluss das Ausbilden eines rigiden dreidimensionalen Perkolationsgerüsts besitzt. In den GMK mit grobem  $ZrO_2$  sind die rigiden Partikel vollständig in das Kontinuum einer Glasmatrix eingebettet, wenngleich nicht homogen, sondern statistisch normal verteilt und teilweise in Clustern zusammengelagert. In den inhomogenen Gefügen umgrenzen die rigiden  $ZrO_2$ -Partikel größere glasige Bereiche und isolieren diese dadurch vollständig voneinander. Dadurch ist kein Materialtransport durch viskoses Fließen zwischen den einzelnen Bereichen möglich. Für eine vRs bedeutet dies, dass auch der Riss durch die rigiden Barrieren segmentiert vorliegt und entsprechend abschnittsweise geschlossen wird (Abb. 54). Durch die Begrenzung des fließfähigen Volumens wird aber in gleicher Weise die Tendenz des Aufwölbens begrenzt, was der Vergleich in Abb. 57 und Abb. 55 bzw. Abb. 71 zeigt. Dies wirkt sich wiederum positiv auf die Längenschließung aus, da diese nicht durch ein Aufweiten behindert wird. Aus diesem Grund verläuft die vRs annähernd linear, wobei aber in der Darstellung zu beachten ist, dass in die Risslänge auch die Bereiche in den rigiden Barrieren einbezogen sind. Da in diesen Bereichen

## Diskussion

der fließfähige Volumenanteil sehr gering ist, findet dort keine vRs statt, wie es der Vergleich zweier Risse in Abb. 71 zeigt. Der obere dargestellte Riss durchläuft vorwiegend Bereiche mit hohen rigiden Abteilen und wenigen größeren glasigen Bereichen. Aufgrund des Mangels an fließfähiger Glasphase zeigt sich nur partiell eine vRs, sodass große Abschnitte des Risses sich nicht schließen. Der untere Riss in Abb. 71 schließt sich in den größeren glasigen Bereichen (Pfeile), wengleich es zu einem geringfügigen Aufweiten kommt. Als Konsequenz wäre demzufolge die Rate der vRs der Risslänge allein in den glasigen Bereichen nochmals höher. Eine andere Konsequenz des begrenzten fließfähigen Volumens zeigt die Veränderung der Vickers-eindrücke. Während die radialen Risse durch ihr Entstehen die Möglichkeit eines Materialtransports durch das Aufbrechen der rigiden Barrieren punktuell ermöglichen, ist dies für den pyramidalen Eindruck nicht gegeben. Aus diesem Grund kann dieser nur in dem Maße wieder durch viskoses Fließen gefüllt werden, wie fließfähiges Volumen direkt an den Eindruck angrenzt. Aus diesem Grund zeigt sich in Abb. 58 nur eine Verringerung der Eindrucktiefe um etwa ein Drittel, da für ein vollständiges Wiederbefüllen des Eindrucks nicht ausreichen fließfähiges Volumen vorhanden war. Die Folge ist, dass sich im Fall der radialen Risse teilweise Poren ausbilden können und makroskopische Defekte, wie der Vickerseindruck nicht mehr vollständig geschlossen werden können.

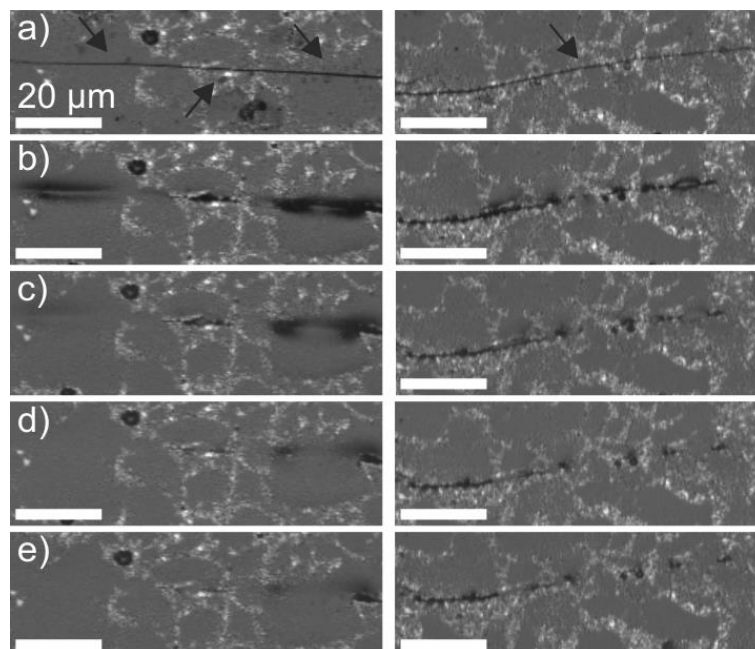


Abb. 71 vRs in einem inhomogenen Gefüge, aus in ein rigides Perkolationsgerüst eingebetteten, isolierten, glasigen Bereiche im GMK aus NCS und 5 Vol% feinem  $ZrO_2$  (siehe Abb. 25 und Abb. 54), am Beispiel zweier radialer Risse, die (oben) Bereiche mit hoher Füllerdichte bzw. (unten) größere glasige Bereiche durchlaufen (Pfeile); a) nach der Risserzeugung, b) nach 61 min, c) nach 122 min, d) nach 320 min, e) nach 680 min bei jeweils  $(644 \pm 2)^\circ C$  und  $\approx 35\%$  rF.

### 5.6 Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die viskose Risschließung

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Wassergehalt im Glas oder einer Schmelze {Sch57} {Wak89} {Deu03} {Rei13} wie ebenfalls die Luftfeuchtigkeit in der umgebenden Atmosphäre {Tom81} {Nog84b} {Tom89} {Jew90} {Dav95} eine senkenden Wirkung auf die vorherrschende Viskosität hat. Da die Glasviskosität maßgeblich die Kinetik der vRs bedingt, wird diese ebenso durch die Luftfeuchtigkeit beeinflusst. Die Risschließungsexperimente zeigen jedoch, dass die zwei konkurrierenden Mechanismen der vRs nicht gleichstark von einer Änderung der Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden.

Die initiale Risslänge variierte im Rahmen der Untersuchungen im Bereich von  $[(108 - 134) \pm (10 - 20)] \mu\text{m}$  bei 19, 62 N für 10 s Haltezeit für eine Luftfeuchtigkeit im Bereich von  $<20 - 45\%$  rF. Eine höhere Luftfeuchtigkeit führt demzufolge bei immer gleicher in die Glasoberflächen durch die Vickerspyramide eingebrachte Energie zu einer höheren initialen Risslänge. Dies ist nur durch einen geringeren Energieverbrauch bzw. eine geringere Abbaurate durch das Risswachstum zu erklären, was nur den Schluss zulässt, dass die in der Atmosphäre vorhandene Luftfeuchtigkeit während des Rissfortschritts das Glasnetzwerk schwächt und somit eine geringere Energie für das Risswachstum aufgebracht werden muss. Da die Betrachtung der Rissentstehung und deren Wachstum samt der ihnen zugrundeliegenden Mechanismen allerdings nicht Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen waren, kann an dieser Stelle nicht explizit auf diese komplexe Thematik eingegangen werden. Für eine eingehende Betrachtung seien aber folgende Literaturbeispiele genannt: {Wie67} {Wie67b} {Tom98} {Tom17} {Kie19}.

Für das füllerefreie Glas NCS zeigt sich in Abb. 59 neben einer zu erwartenden Beschleunigung der Verkürzung der Risslänge wie auch Aufweitens der Rissbreite. Dennoch ist für höhere Luftfeuchtigkeit das Aufweiten in seinem Maximum verringert. Wären die Längenschließung und das Aufweiten als Folge des Abrundens der Segmente gleichstark von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst, würde sich keine Verringerung des Aufweitens ergeben. Eine reine Anpassung der Messpunkte über eine Streckung des normierten Flusses infolge einer verringerten Viskosität ist für eine Erklärung der Beobachtungen deshalb unzureichend. Eine Verringerung des Aufweitens kann nur darauf zurückzuführen sein, dass sich der Riss von seiner Front aus vergleichsweise schneller schließt, sodass die umliegenden Segmente früher wieder an das Gesamtvolumen gebunden werden und in der Folge schwächer Abrunden. Darüber hinaus ist als

## Diskussion

energetisches Optimum des Aufweitens eine (Halb-)Sphäre zu erwarten, wenn die Risslänge der -breite entspricht. Durch das Verkürzen der Risslänge kann demzufolge auch nur noch eine verringerte Rissbreite angestrebt werden, da die verkürzende Risslänge den angestrebten (Halb-)Sphärendurchmessers begrenzt. Dennoch wird deutlich, dass die Luftfeuchtigkeit im Bereich der Rissfront offenbar einen gesteigerten Einfluss auf die vRs ausübt, als auf das makroskopische viskose Fließen der Segmente.

Noch deutlicher wird dies bei der Betrachtung der vRs in den GMK. Dort zeigt Abb. 60 beim Vergleich der relativen Luftfeuchtigkeit von jeweils 30 – 35% bzw. 40 – 45% wiederum eine deutliche Beschleunigung der vRs der Risslänge bei einem gleichzeitig gedämpften und verringerten Aufweiten der Rissbreite. Im Gegensatz zur leichten Änderung im füllergefreien NCS halbiert sich das Aufweiten allerdings für Fülleranteile  $\leq 17$  Vol%. Dies ist die Folge des ohnehin bereits gehemmten Aufwölbens der Segmente durch eine erhöhte effektive Viskosität. Dadurch steigert sich die viskositätssenkende Wirkung der erhöhten Luftfeuchtigkeit auf die glasigen Bereiche um die Rissfront, da dort nur lokales Fließen ausreichend ist, um den Riss weiter zu schließen. Darüber hinaus kommt aufgrund ihrer Geometrie zu einer verstärkten Kondensation an der Rissspitze und durch Kapillarkräfte zum Transport von kondensierender Luftfeuchtigkeit entlang der Rissfront, wie es die Versuche zur Korrosion des NCS in Abb. 33 und Abb. 34 gezeigt haben und es auch in der Literatur in Studien von Ciccotti et al. {Cic08} sowie Striepe und Deubener {Str13c} beobachtet wurde. Aus diesem Grund ist deshalb nicht auszuschließen, dass sich entlang der Rissfront sogar eine lokale Atmosphäre mit zusätzlich erhöhter Luftfeuchtigkeit ausbildet, die zu einer weiteren Viskositätssenkung beiträgt und aus diesem Grund die Längenschließung beschleunigt wird.

Eine Ausnahme bilden in diesem Zusammenhang nur die GMK mit  $\Phi = 33$  Vol%, wo eine kontinuierliche vRs samt leichtem Aufweiten für 40 – 45% rF zu beobachten ist, entgegen der Stagnation ohne Aufweiten bei 30 – 35% rF. Eine Verringerung der Risslänge ist indes aufgrund der vorangegangenen Überlegungen nicht überraschend, dass jedoch ebenfalls ein Aufweiten einsetzt, war nicht zu erwarten. Bei 30 – 35% rF ist das Aufweiten aufgrund des Fülleranteils von 33 Vol% so weit gehemmt, dass keine messbare Veränderung eintritt. Die als Folge der höheren Luftfeuchtigkeit verringerte Glasviskosität ermöglicht aber wieder ein lokales viskoses Fließen in dessen Folge auch in größerem Maßstab geringfügige makroskopische Fließprozesse ablaufen können, sodass sich auch die Segmente wieder beginnen aufzuwölben und dadurch den radialen Riss aufweiten.

## 6. Resümee und Ausblick

Dichtungen für die SOFC müssen komplexen Anforderungen hinsichtlich ihrer thermischen Dehnung, der elektrischen Leitfähigkeit, der Gasdichtheit, der Korrosionsstabilität, der mechanischen Stabilität bei bis zu 1000 °C und einer Langzeitbeständigkeit von >20.000 h zeigen. Glasig-kristalline Materialien haben sich für diese Anwendung als vielversprechend erwiesen und erfüllen die Anforderungen im Dauerbetrieb schon sehr weitgehend. Ein offenes Problem bleibt jedoch ihre Zyklierfähigkeit, d.h. die Rissentstehung infolge starker Temperaturschwankungen beim Ein- und Ausschalten der SOFC.

Ziel dieser Arbeit war daher die Gewinnung grundlegender Erkenntnisse zum Einfluss rigider, kristalliner Phasenanteile auf die viskose Risschließung (vRs) in glasig-kristallinen Dichtungen für SOFCs. Dazu erwiesen sich Glasmatrixkomposite (GMK) aus Kalk-Natron-Silicat-Glas (NCS) und monoklinem  $ZrO_2$  als ein geeignetes Modellsystem. Hiermit könnte der Volumenanteil der kristallinen Phase  $\Phi$  variiert, während der Risschließung aber konstant gehalten werden. Die Risserzeugung durch Vickerseindrücke ermöglichte die reproduzierbare Herstellung komplexer Rissstrukturen vergleichbar zu realen Schadensfällen an Grenzflächen.

Eine Auftragung der relativen Risslänge und -breite über das Verhältnis von Wärmebehandlungsdauer zu Viskosität ( $t/\eta$ ) ermöglicht die Darstellung der Messdaten unterschiedlicher Wärmebehandlungstemperaturen in einer Masterkurve. Darüber hinaus war durch eine Auftragung über die normierte Zeit  $(t/\eta) \cdot \gamma \cdot K$  die Zusammenführung der vRs in verschiedenen Gläsern möglich. Für eine gegebenes Glas kann so die Kinetik der vRs für verschiedene Temperaturen vorausgesagt werden.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass für eine effektive und schnelle vRs neben einer geringen (lokalen) Glasviskosität eine erhöhte (globale) effektive Viskosität des GMK von Vorteil ist. Durch das so gehemmte globale Fließen werden die lokalen viskosen Fließprozesse an der Rissfront nicht durch das großräumige (globale) Aufwölben und Abrunden an den Risskanten, das zum Aufweiten der Rissbreite führt, beeinträchtigt. Erst bei sehr hohem  $\Phi$  bzw. sehr hoher effektiver Viskosität wird die vRs vollständig unterdrückt.

Um eine vRs zu ermöglichen, muss demnach ein fließfähiges Volumen im Bereich der Rissfront vorhanden sein. Dies muss entweder groß genug sein, um den Riss partiell zu schließen, dann kann es isoliert im Gefüge vorliegen, oder es muss durch makroskopische Fließprozesse ein ausreichendes Glasvolumen zum Riss transportiert werden können.



## Resümee und Ausblick

Für den untersuchten Modellfall eines GMK aus grobem  $\text{ZrO}_2$  Partikeln in einer NCS Glasmatrix wurde ein Optimum von  $\Phi = 17$  Vol% gefunden. Ohne zusätzliche Untersuchungen ist dieses Ergebnis jedoch nicht allgemeingültig.

Im Falle von GMK aus NCS Glas und feinen  $\text{ZrO}_2$  Partikeln wurde bereits für  $\Phi = 5$  Vol% ein dreidimensionales, rigides Perkulationsgerüst aus kristallinen Partikeln gebildet, das größere glasige Bereiche umschloss. Die vRs findet dadurch abschnittsweise in den isolierten Glasbereichen statt und unterliegt der Glasviskosität, während die effektive Viskosität des GMK deutlich gesteigert ist. Für die Realisierung einer ausreichend geringen lokalen Viskosität an der Rissspitze bei gleichzeitig hoher (globaler) effektiver Viskosität des GMK erscheinen solche inhomogenen Gefüge deshalb besonders interessant für zukünftige Untersuchungen und den Einsatz als Lotmaterial in der SOFC. Dabei sollte die besondere Bedeutung der Glas-Füller-Interaktion vertieft betrachtet werden, da neben den bekannten Faktoren wie Fülleranteil, -größenverteilung und -geometrie auch die chemische Wechselwirkung an den Grenzflächen großen Einfluss auf das Umordnungsverhalten der Partikel haben kann. Dies tritt beispielsweise auf, wenn sich Netzwerkwandler aus den Füllerpartikeln im Glas lösen können und/oder einen niedrigviskosen Oberflächenfilm um die Füllerpartikel bilden.

Durch die Wahl der Füller- und Glasanteile, sowie Korngrößenverteilung sollte es möglich sein, gezielt die effektive Viskosität als auch das Gefüge des GMK-Lotes einzustellen und dadurch eine wiederholbare vRs in langzeitstabilen Gefügen zu gewährleisten.

## 7. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Fläche des erhitzungsmikroskopischen Probenschattens	in mm <sup>2</sup>
a	Länge zwischen Ecke und Spitze des pyramidalen Vickerseindrucks	in μm
B	Breite radialer Risse	in μm
B <sub>0</sub>	Initiale Rissbreite	in μm
bzw.	beziehungsweise	
c	Länge zwischen radialer Rissspitze und Mittelpunkt des Vickerseindrucks	in μm
D <sub>10</sub>	Maximale Partikelgröße der kleinsten 10% in der Partikelgrößenverteilung	in μm
D <sub>50</sub>	Maximale Partikelgröße von 50% in der Partikelgrößenverteilung	in μm
D <sub>90</sub>	Maximale Partikelgröße von 90% in der Partikelgrößenverteilung	in μm
DCB	Double Cantilever Beam	
DCDC	Double Cleavage Drilled Compression	
DTA	Differenzthermoanalyse	
d	Durchmesser des gepressten Grünkörpers in mm	
d <sub>1</sub> , d <sub>2</sub>	Diagonalen über einen Vickerseindruck zur Bestimmung der Vickershärte	in μm
dh/dt	Höhenänderungsrate bei der Zylinderstauchmessung	in ms <sup>-1</sup>
EW	Erhitzungsmikroskopischer Erweichungspunkt	
ė	Verformungsrate	in s <sup>-1</sup>
F	Kraft	in N
FP	Erhitzungsmikroskopischer Fließpunkt	
f	Formfaktor der Porengeometrie	
GMK	Glasmatrixkomposit/-e	
H	Tiefe radialer Risse	in μm
H <sub>0</sub>	Initiale Risstiefe	in μm
HK	Erhitzungsmikroskopische Halbkugelform	
h	Höhe des gepressten Grünkörpers	in mm
j	Abstand des Rührers zum Tiegelboden bei der Rotationsviskosimetrie	in mm
K	Geometriefaktor des radialen Risses	
k <sub>f</sub>	Geometriefaktor sinternder Teilchen	
L	Länge radialer Risse	in μm
L <sub>0</sub>	Initiale Länge radialer Risse	in μm
M	Drehmoment	in Ncm
m <sub>Einwage</sub>	Eingewogene Probenmasse	in g

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

mR	makroskopische/r Riss/e	
NCS	Natrium-Calcium-Silicat-Glas	
NBS	Natrium-Borosilicat-Glas	
n	Scherrate des Rührers bei der Rotationsviskosimetrie	in $\text{min}^{-1}$
p	Relativer Anteil der Porosität im gesinterten Gefüge	
$R_0$	Radius sinternder Teilchen	in mm
$R_1$	Innenradius des Tiegels der Rotationsviskosimetrie	in mm
$R_2$	Rührerradius der Rotationsviskosimetrie	in mm
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse	
rF	Relative Luftfeuchtigkeit	in %
S0	Erhitzungsmikroskopischer Schwindungsbeginn	
S0 1%	Erhitzungsmikroskopische 1%ige Flächenschwindung	
SE	Erhitzungsmikroskopisches Schwindungsende	
SE 1%	Erhitzungsmikroskopische 1%ige Probenfläche vor dem Schwindungsende	
SP	Erhitzungsmikroskopische sphärische Form	
$s_F$	Relative erhitzungsmikroskopische Flächenschwindung	in %
$\dot{s}$	Sinterrate	in $\text{s}^{-1}$
T	Temperatur	in $^{\circ}\text{C}$
$T_f$	Fiktive (Glasübergangs-)Temperatur	in $^{\circ}\text{C}$
$T_g$	Glasübergangstemperatur	in $^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	in s
$t_H$	Zeit bis zum vollständigen Schließen/Verschwinden eines radialen Risses	in s
$t/\eta$	Normierter viskoser Fluss	in $\text{Pa}^{-1}$
V	Probenvolumen	in $\text{mm}^3$
XRD	X-Ray diffraction (Röntgenbeugung)	
z.B.	zum Beispiel	
$\alpha$	Wärmeausdehnungskoeffizient	in $\text{K}^{-1}$
$\beta$	Kontaktwinkel zwischen Kugeln bzw. Öffnungswinkel eines Risses	in $^{\circ}$
$\gamma$	Oberflächenenergie bzw. -spannung	in $\text{J}/\text{m}^2$
$\gamma(t/\eta)K$	reduzierte/normierte Zeit	
$\delta$	Durchmesser von $\text{ZrO}_2$ -Partikeln/Agglomeraten	in $\mu\text{m}$
$\zeta$	Abstand zwischen $\text{ZrO}_2$ -Partikeln/Agglomeraten im gesinterten Gefüge	in $\mu\text{m}$

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\eta$	Viskosität	in Pa·s
$\eta_{\text{eff}}$	Effektive Viskosität	in Pa·s
$\eta_{\text{rel}}$	relative Viskosität	
$\lambda$	Benetzungsgrad rigider Partikel in einer Schmelze	
$\rho$	Dichte	in g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{\text{rel}}$	Relative Dichte	in %
$\rho_s$	Sinterdichte	in g/cm <sup>3</sup>
$\sigma$	Scherspannung	in N/m <sup>2</sup>
$\Phi$	Kristalliner Fülleranteil (im GMK)	in Vol%
$\Phi_{\text{max}}$	Maximaler Fülleranteil im GMK für eine vollständig mögliche Verdichtung	in Vol%
$\Psi$	Rissentstehungswahrscheinlichkeit	in %

## 8. Literaturverzeichnis

- Age16 B. Agea-Blanco, S. Reinsch, R. Müller; Sintering and Foaming of Barium Silicate Glass Powder Compacts. *Frontiers in Materials* **3** (2016) 1-10
- Ang91 C.A. Angell; Relaxation in Liquids, Polymers and Plastic Crystals - Strong Fragile Patterns and Problems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **131** (1991) 13-31
- Ans81 G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall; A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society* **64** (1981) 533-538
- Ape08 E. Apel, J. Deubener, A. Bernard, M. Holand, R. Muller, H. Kappert, V. Rheinberger, W. Holand; Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **1** (2008) 313-325
- Aro79 A. Arora, D.B. Marshall, B.R. Lawn; Indentation Deformation-Fracture of Normal and Anomalous Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **31** (1979) 415-428
- Atk07 A. Atkinson, B. Sun; Residual stress and thermal cycling of planar solid oxide fuel cells. *Materials Science and Technology* **23** (2007) 1135-1143
- Bag92 N.S. Bagdassarov, D.B. Dingwell; A rheological investigation of vesicular rhyolite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **50** (1992) 307-322
- Ban01 K. Bange, O. Anderson, F. Rauch, P. Lehuede, E. Radlein, N. Tadokoro, P. Mazzoldi, V. Rigato, K. Matsumoto, M. Farnworth; Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion - Part 1. Analysis techniques and corrosion in liquid water - Report of the International Commission on Glass (ICG) Subcommittee of Technical Committee 19 "Glass Surface Diagnostics". *Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte* **74** (2001) 127-141
- Ban02 K. Bange, O. Anderson, F. Rauch, P. Lehuede, E. Radlein, N. Tadokoro, P. Mazzoldi, V. Rigato, K. Matsumoto, M. Farnworth, ICG, T.C.G.S. D; Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion. Part 2. Corrosion in humidity. *Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte* **75** (2002) 20-33
- Bat16 P. Batfalsky, J. Malzbender, N.H. Menzler; Post-operational characterization of solid oxide fuel cell stacks. *International Journal of Hydrogen Energy* **41** (2016) 11399-11411
- Bau17 U. Bauer, H. Behrens, S. Reinsch, E.I. Morin, J.F. Stebbins; Structural investigation of hydrous sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **465** (2017) 39-48
- Ber07 E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, G. Zangiaccomi; Effect of time and furnace atmosphere on the sintering of glasses from dismantled cathode ray tubes. *Journal of the European Ceramic Society* **27** (2007) 1637-1643
- Bla10 B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White; Self-Healing Polymers and Composites. *Annual Review of Materials Research* **40** (2010) 179-211
- Bla18 C. Blaeß, R. Müller; Master curve for viscous crack healing. *Materials Letters* **216** (2018) 110-112
- Blu11 L. Blum, S.M. Groß, J. Malzbender, U. Pabst, M. Peksen, R. Peters, I.C. Vinke; Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7175-7181
- Blu18 L. Blum; Reversible Brennstoffzelle bricht Wirkungsgrad-Rekord.  
<http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Presse-mitteilungen/UK/DE/2018/2018-12-18-brennstoffzelle-wirkungsgradweltrekord.html?nn=364280>, 04.05.2020
- Boc93 A.R. Boccaccini; Anisotropic Densification of Glass Powder Compacts. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **32** (1993) 27-30
- Boc94 A.R. Boccaccini; Sintering of Glass Matrix Composites Containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Platelet Inclusions. *Journal of Materials Science* **29** (1994) 4273-4278
- Boc98c A.R. Boccaccini; On the viscosity of glass composites containing rigid inclusions. *Materials Letters* **34** (1998) 285-289
- Boc97c A.R. Boccaccini, D.H. Pearce, J. Janczak, W. Beier, C.B. Ponton; Investigation of cyclic thermal shock behaviour of fibre reinforced glass matrix composites using non-destructive forced resonance technique. *Materials Science and Technology* **13** (1997) 852-858
- Boc99 A.R. Boccaccini, E.A. Olevsky; Processing of platelet-reinforced glass matrix composites: effect of inclusions on sintering anisotropy. *Journal of Materials Processing Technology* **96** (1999) 92-101
- Boc99b A.R. Boccaccini, K. Pfeiffer; Preparation and characterization of a glass matrix composite containing aluminium titanate particles with improved thermal shock resistance. *Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte* **72** (1999) 352-357
- Boc01 A.R. Boccaccini; Glass and glass-ceramic matrix composite materials. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **109** (2001) 99-109

## Literaturverzeichnis

- Boc01b A.R. Boccaccini, S. Riaz, C. Moiescu; On the viscosity of glass-crystal systems. *Journal of Materials Science Letters* **20** (2001) 1803-1805
- Bru94 R. Bruckner, Y.Z. Yue, A. Habeck; Determination of the Rheological Properties of High-Viscous Glass Melts by the Cylinder Compression Method. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology* **67** (1994) 114-129
- Bry99 J.G. Bryce, F.J. Spera, D.J. Stein; Pressure dependence of self-diffusion in the NaAlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system: Compositional effects and mechanisms. *American Mineralogist* **84** (1999) 345-356
- Bur04 Z. Burghard, A. Zimmermann, J. Rödel, F. Aldinger, B.R. Lawn; Crack opening profiles of indentation cracks in normal and anomalous glasses. *Acta Materialia* **52** (2004) 293-297
- Cel07 F. Célerié, M. Ciccotti, C. Marliere; Stress-enhanced ion diffusion at the vicinity of a crack tip as evidenced by atomic force microscopy in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** (2007) 51-68
- Cer04 M. Cerruti, C. Morterra; Carbonate formation on bioactive glasses. *Langmuir* **20** (2004) 6382-6388
- Cha93 S. Chandrasekar, M.M. Chaudhri; Indentation Cracking in Soda Lime Glass and Ni-Zn Ferrite under Knoop and Conical Indenters and Residual-Stress Measurements. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **67** (1993) 1187-1218
- Cha01 N. Chawla, K.K. Chawla, M. Koopman, B. Patel, C. Coffin, J.I. Eldridge; Thermal-shock behavior of a Nicalon-fiber-reinforced hybrid glass-ceramic composite. *Composites Science and Technology* **61** (2001) 1923-1930
- Che03 X.X. Chen, F. Wudl, A.K. Mal, H.B. Shen, S.R. Nutt; New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials. *Macromolecules* **36** (2003) 1802-1807
- Che09 G.Q. Chen, R.B. Zhang, X.H. Zhang, L. Zhao, W.B. Han; Oxidation-induced crack healing in Zr<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>C<sub>5</sub> ceramic. *Materials & Design* **30** (2009) 3602-3607
- Chi97 Y.-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery; *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York, (1996) 544
- Chl04 J. Chladek, R. Muller, L. Weh, S. Reinsch; Viscous flow and surface crystallization caused by Vickers indentation. *Glass Science and Technology* **77** (2004) 1-6
- Cho05 Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh; Thermal cycle stability of a novel glass-mica composite seal for solid oxide fuel cells: Effect of glass volume fraction and stresses. *Journal of Power Sources* **152** (2005) 168-174
- Cho06 Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, J. Hardy, P. Singh; Material degradation during isothermal ageing and thermal cycling of hybrid mica seals under solid oxide fuel cell exposure conditions. *Journal of Power Sources* **157** (2006) 260-270
- Cic08 M. Ciccotti, M. George, V. Ranieri, L. Wondraczek, C. Marliere; Dynamic condensation of water at crack tips in fused silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 564-568
- Cic09 M. Ciccotti; Stress-corrosion mechanisms in silicate glasses. *Journal of Physics D-Applied Physics* **42** (2009)
- Cal10 D. Coillot, F.O. Méar, R. Podor, L. Montagne; Autonomic Self-Repairing Glassy Materials. *Advanced Functional Materials* **20** (2010) 4371-4374
- Coi10b D. Coillot, R. Podor, F.O. Mear, L. Montagne; Characterization of self-healing glassy composites by high-temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM). *Journal of Electron Microscopy (Tokyo)* **59** (2010) 359-366
- Coo90 R.F. Cook, G.M. Pharr; Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **73** (1990) 787-817
- Coo93 R.F. Cook, E.G. Liniger; Kinetics of Indentation Cracking in Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **76** (1993) 1096-1105
- Cos05 A. Costa; Viscosity of high crystal content melts: Dependence on solid fraction. *Geophysical Research Letters* **32** (2005) 1-5
- Cut68 I.B. Cutler, R.E. Henrichsen; Effect of Particle Shape on Kinetics of Sintering of Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **51** (1968) 604-605
- Cut69 I.B. Cutler; Effect of Water Vapor on Sintering of Glass Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society* **52** (1969) 11-13
- Cut69b I.B. Cutler; Sintering of Glass Powders during Constant Rates of Heating. *Journal of the American Ceramic Society* **52** (1969) 14-17
- DSo99 A.S. D'Souza, C.G. Pantano; Mechanisms for silanol formation on amorphous silica fracture surfaces. *Journal of the American Ceramic Society* **82** (1999) 1289-1293
- Dav68 R.W. Davidge, T.J. Green; The Strength of Two-Phase Ceramic/Glass Materials. *Journal of Materials Science* **3** (1968) 629-634
- Dav95 K.M. Davis, M. Tomozawa; Water Diffusion into Silica Glass - Structural-Changes in Silica Glass and Their Effect on Water Solubility and Diffusivity. *Journal of Non-Crystalline Solids* **185** (1995) 203-220

## Literaturverzeichnis

- Dav99 M.J. Davis; The effect of water on the viscosity of silicate melts: A configurational entropy approach. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63** (1999) 167-173
- deM09 F. de Moraes, W. Muller, G.H. Frischat, R. Muller; Corrosion and crystallization at the inner surfaces of glass bricks. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 284-289
- Deu97 J. Deubener, R. Bruckner; Influence of nucleation and crystallisation on the rheological properties of lithium disilicate melt. *Journal of Non-Crystalline Solids* **209** (1997) 96-111
- Deu02 J. Deubener; Viscosity of bubble and crystal-bearing silicate melts. 6th ESG Conference "2002 Glass Odyssey" (2002) 7
- Deu03 J. Deubener, R. Muller, H. Behrens, G. Heide; Water and the glass transition temperature of silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids* **330** (2003) 268-273
- Die42 A. Dietzel; Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails. *Sprechsaal* **75** (1942) 82-85
- Doq15 V. Doquet, N. Ben Ali, E. Chabert, F. Bouyer; Experimental and numerical study of crack healing in a nuclear glass. *Mechanics of Materials* **80** (2015) 145-162
- Dor73 R.H. Doremus; *Glass science*. Wiley, New York, (1973) 349
- Dry92 C. Dry; Passive Tunable Fibers and Matrices. *International Journal of Modern Physics B* **6** (1992) 2763-2771
- Dut94 R.E. Dutton, M.N. Rahaman; Creep-Sintering of Polycrystalline Ceramic Particulate Composites. *Journal of Materials Science* **29** (1994) 1455-1461
- Ebe09 M. Eberstein, S. Reinsch, R. Muller, J. Deubener, W.A. Schiller; Sintering of glass matrix composites with small rigid inclusions. *Journal of the European Ceramic Society* **29** (2009) 2469-2479
- Esk18 B. Eska, M. Corneille; Unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV) und Netzersatzanlagen (NEA) mit Brennstoffzellen. *N.G.-N.O.W.-u. Brennstoffzellentechnologie* (2018)
- Fer05 J.W. Fergus; Sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **147** (2005) 46-57
- Fet05 T. Fett, J.P. Guin, S.M. Wiederhorn; Interpretation of effects at the static fatigue limit of soda-lime-silicate glass. *Engineering Fracture Mechanics* **72** (2005) 2774-2791
- Fet05c T. Fett, A.B.K. Njiwa, J. Rödel; Crack opening displacements of Vickers indentation cracks. *Engineering Fracture Mechanics* **72** (2005) 647-659
- Fra18 M. Frank, R. Deja, R. Peters, L. Blum, D. Stolten; Bypassing renewable variability with a reversible solid oxide cell plant. *Applied Energy* **217** (2018) 101-112
- Fre45 J. Frenkel; Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension. *Journal of Physics (Moscow)* **9** (1945) 385-391
- Gar17 M. Garin, C. Jin, D. Cardador, T. Trifonov, R. Alcubilla; Controlling Plateau-Rayleigh instabilities during the reorganization of silicon macropores in the Silicon Millefeuille process. *Scientific Reports* **7** (2017)
- Geh87b E. Gehrke, C. Ullner, M. Hahnert; Correlation between Multistage Crack-Growth and Time-Dependent Strength in Commercial Silicate-Glasses .1. Influence of Ambient Media and Types of Initial Cracks. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology* **60** (1987) 268-278
- Ger96 R.M. German; *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, (1996) 568
- Gie84 E.A. Giess, J.P. Fletscher, L.W. Herron; Isothermal Sintering of Cordierite-Type Glass Powders. *Journal of the American Ceramic Society* **67** (1984) 549-552
- Gil60 J.J. Gilman; Direct Measurements of the Surface Energies of Crystals. *Journal of Applied Physics* **31** (1960) 2208-2218
- Gir11 R. Girard, A. Faivre, F. Despetisz; Influence of Water on Crack Self-Healing in Soda-Lime Silicate Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **94** (2011) 2402-2407
- Gla01 A.M. Glaeser; Model Studies of Rayleigh Instabilities via Microdesigned Interfaces. *Interface Science* **9** (2001) 65-82
- Gla41 S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring; *The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*. McGraw-Hill Book Company, Incorporated, New York and London, (1941) 611 477-552
- Got07 G. Gottstein; *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, Heidelberg, (2007) 502
- Gre11 G.N. Greaves, A.L. Greer, R.S. Lakes, T. Rouxel; Poisson's ratio and modern materials. *Nature Materials* **10** (2011) 823-837
- Gre12 B.C. Greven, S.M. Gross, D. Federmann, R. Conradt; Strength Evaluation of Multilayer Glass-Ceramic Sealants. 10th European SOFC Forum 2012 (2012) 1-10
- Gre13 P. Greil; Generic principles of crack-healing ceramics. *Journal of Advanced Ceramics* **1** (2013) 249-267
- Gri21 A.A. Griffith; The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **221** (1921) 163-198

## Literaturverzeichnis

- Gri08 A. Grimaldi, M. George, G. Pallares, C. Marliere, M. Ciccotti; The crack tip: A nanolab for studying confined liquids. *Physical Review Letters* **100** (2008) 1-4
- Gro19 S.M. Groß-Barsnick, Q. Fang, P. Batfalsky, L. Niewolak, L. Blum, W.J. Quadackers; Post-test Characterization of Metallic Materials and Adjacent Components in an SOFC Stack After 34,000 h Operation at 700 °C. *Fuel Cells* **19** (2019) 84-95
- Gro08 T.M. Gross, M. Tomozawa; Crack-free high load Vickers indentation of silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 5567-5569
- Gro11 S.M. Gross, D. Federmann, J. Remmel, M. Pap; Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications. *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7338-7342
- Gue08 Y. Gueguen, J.C. Sangleboeuf, V. Keryvin, T. Rouxel, E.A. King, E. Robin, G. Delaizir, B. Bureau, X.H. Zhang, P. Lucas; Sub-T-g viscoelastic behaviour of chalcogenide glasses, anomalous viscous flow and stress relaxation. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **116** (2008) 890-895
- Gut70 I. Gutzow; The Thermodynamic Function of Supercooled Glassforming Liquids and the Temperature Dependence of their Viscosity. 3th International Conference on the Physics of Non-Cryst. Solids (1970) 12
- Gy03 R. Gy; Stress corrosion of silicate glass: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **316** (2003) 1-11
- Haa05 V.A.C. Haanappel, V. Shemet, S.M. Gross, T. Koppitz, N.H. Menzler, M. Zahid, W.J. Quadackers; Behaviour of various glass-ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions. *Journal of Power Sources* **150** (2005) 86-100
- Hah76 H.G. Hahn; Bruchmechanik: Einführung in die theoretischen Grundlagen. Vieweg & Teubner, (1976) 221
- Hai03 S.M. Haile; Fuel cell materials and components. *Acta Materialia* **51** (2003) 5981-6000
- Han00 R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle; Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **83** (2000) 461-487
- Hei96 K. Heide, E. Hartung, H.G. Schmidt, I. Ottlinger; Untersuchungen zur Verdampfung von Bor beim Einschmelzen von borhaltigen Glasmengen. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology* **59** (1996) 59-63
- Hes88 H. Hessenkemper, R. Bruckner; Load-Dependent Flow Behavior of Silicate Glass Melts. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology* **61** (1988) 312-320
- Hey12 F. Heydari, A. Maghsoudipour, Z. Hamnabard, S. Farhangdoust; Mechanical properties and microstructure characterization of zirconia nanoparticles glass composites for SOFC sealant. *Materials Science and Engineering: A* **552** (2012) 119-124
- Hir87 K. Hirao, M. Tomozawa; Kinetics of Crack Tip Blunting of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **70** (1987) 43-48
- Hof61 E.E. Hoffmann, N.K. Das; Grundlagen für die Entwicklung eines Betriebsviskosimeters. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **32** (1961) 199-208
- Hof89 M.J. Hoffmann, A. Nagel, P. Greil, G. Petzow; Slip Casting of Sic-Whisker-Reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* **72** (1989) 765-769
- Hol89 M.K.C. Holden, V. Frechette; Healing of Glass in Humid Environments. *Journal of the American Ceramic Society* **72** (1989) 2189-2193
- Hon05 T. Honek, B. Hausnerova, P. Saha; Relative viscosity models and their application to capillary flow data of highly filled hard-metal carbide powder compounds. *Polymer Composites* **26** (2005) 29-36
- Hor02 J. Horbach, W. Kob, K. Binder; Dynamics of sodium in sodium disilicate: Channel relaxation and sodium diffusion. *Physical Review Letters* **88** (2002) 9
- Hos12 A. Hosoi, T. Nagahama, Y. Ju; Fatigue crack healing by a controlled high density electric current field. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **533** (2012) 38-42
- Hrm88 P. Hrma, W.T. Han, A.R. Cooper; Thermal Healing of Cracks in Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **102** (1988) 88-94
- Hvi02 P. Hvizdos, M. Kasiarova; Indentation crack healing in low glass-content mullite. *Fractography of Advanced Ceramics* **223** (2002) 257-260
- Hwa02 G.H. Hwang, H.J. Jeon, Y.S. Kim; Physical properties of barrier ribs of plasma display panels: I, formation of pores during sintering of lead borosilicate glass frits. *Journal of the American Ceramic Society* **85** (2002) 2956-2960
- Irs16 M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, A. Ali, P. Tiwari, B. Zhu, A. Rafique, A. Ali, M.K. Ullah, A. Usman; A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance. *Applied Sciences-Basel* **6** (2016) 23
- Ito81 S. Ito, M. Tomozawa; Stress-Corrosion of Silica Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **64** (1981) C160-C160



## Literaturverzeichnis

- Ito82d S. Ito, M. Tomozawa; Dynamic Fatigue of Sodium-Silicate Glasses with High Water-Content. *Journal De Physique* **43** (1982) 611-614
- Ito82e S. Ito, M. Tomozawa; Sorption of Water on Glass Surfaces. *American Ceramic Society Bulletin* **61** (1982) 821-821
- Jew90 J.M. Jewell, M.S. Spess, J.E. Shelby; Effect of Water Concentration on the Properties of Commercial Soda Lime Silica Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **73** (1990) 132-135
- Kan15 A. Kanellopoulos, T.S. Qureshi, A. Al-Tabbaa; Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites. *Construction and Building Materials* **98** (2015) 780-791
- Kan19 S. Kanchika, F. Wakai; A model of crack healing of glass by viscous flow at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society* **102** (2019) 1373-1378
- Kan05 S.-J. Kang, L.; Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. Elsevier Science & Technology, Oxford, (2005) 280
- Kan02 A.R. Kansal, S. Torquato, F.H. Stillinger; Computer generation of dense polydisperse sphere packings. *Journal of Chemical Physics* **117** (2002) 8212-8218
- Kat10 Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka; Effect of densification on crack initiation under Vickers indentation test. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** (2010) 1768-1773
- Kau13 G. Kaur, K. Singh, O.P. Pandey, D. Homa, B. Scott, G. Pickrell; Structural and thermal properties of glass composite seals and their chemical compatibility with Crofer 22APU for solid oxide fuel cells applications. *Journal of Power Sources* **240** (2013) 458-470
- Keh18 rdgas.info. <https://www.erdgas.info/neue-heizung/heizungstechnik/brennstoffzelle/brennstoffzellentypen/sofc-brennstoffzelle/> 22.10.2018
- Ker17 V. Keryvin, L. Charleux, R. Hin, J.P. Guin, J.C. Sangleboeuf; Mechanical behaviour of fully densified silica glass under Vickers indentation. *Acta Materialia* **129** (2017) 492-499
- Kes06 K. Kese, M. Tehler, B. Bergman; Contact residual stress relaxation in soda-lime glass Part I. Measurement using nanoindentation. *Journal of the European Ceramic Society* **26** (2006) 1003-1011
- Kes06b K.O. Kese, Z.C. Li, B. Bergman; Contact residual stress relaxation in soda-lime glass Part II. Aspects relating to strength recovery. *Journal of the European Ceramic Society* **26** (2006) 1013-1022
- Kie19 P. Kiefer, R. Balzer, J. Deubener, H. Behrens, T. Waurischk, S. Reinsch, R. Muller; Density, elastic constants and indentation hardness of hydrous soda-lime-silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **521** (2019)
- Kie20 P. Kiefer, J. Deubener, R. Muller, H. Behrens; Statistical analysis of propagation rates of indentation-induced radial cracks in soda-lime-silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **527** (2020)
- Kir93 R. Kirsch; Metals in Glassmaking. Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, (1993) 492 351-355
- Koi08 A. Koike, M. Tomozawa; Simulation of surface structural relaxation kinetics in silica glass accelerated by water vapor. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 4981-4990
- Lac19 T. Lacondemine, J. Rethore, E. Maire, F. Celarie, P. Houizot, C. Roux-Langlois, C.M. Schlepütz, T. Rouxel; Direct observation of the displacement field and microcracking in a glass by means of X-ray tomography during in situ Vickers indentation experiment. *Acta Materialia* **179** (2019) 424-433
- Lan70 F.F. Lange; Interaction of a Crack Front with a Second-Phase Dispersion. *Philosophical Magazine* **22** (1970) 983-992
- Lan70b F.F. Lange, T.K. Gupta; Crack Healing by Heat Treatment. *Journal of the American Ceramic Society* **53** (1970) 54-55
- Lan79b W.A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau, R.H. Doremus; Hydration of Soda-Lime Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **33** (1979) 249-266
- Lan91 S.C. Langford, L.C. Jensen, J.T. Dickinson, L.R. Pederson; Alkali Emission Accompanying Fracture of Sodium-Silicate Glasses. *Journal of Materials Research* **6** (1991) 1358-1368
- Law75 B. Lawn, R. Wilshaw; Indentation Fracture - Principles and Applications. *Journal of Materials Science* **10** (1975) 1049-1081
- Law79 B.R. Lawn, D.B. Marshall; Hardness, Toughness, and Brittleness: An Indentation Analysis. *Journal of the American Ceramic Society* **62** (1979) 347-350
- Law93 B. Lawn, T.R. Wilshaw; Fracture of Brittle Solids. Cambridge University Press, Cambridge, (1993) 378
- LeP06 R. Le Parc, C. Levelut, J. Pelous, V. Martinez, B. Champagnon; Influence of fictive temperature and composition of silica glass on anomalous elastic behaviour. *Journal of Physics-Condensed Matter* **18** (2006) 7507-7527
- Leh89 R.L. Lehman, R.E. Hill, G.H. Sigel; Low-Temperature Crack Closure in Fluoride Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **72** (1989) 474-477
- Lej95 A.M. Lejeune, P. Richet; Rheology of Crystal-Bearing Silicate Melts - an Experimental-Study at High Viscosities. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **100** (1995) 4215-4229

## Literaturverzeichnis

- Ley96 K.L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J.H. Meiser, J. Bloom; Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells .1. Physical properties. *Journal of Materials Research* **11** (1996) 1489-1493
- Lez15 P.J. Lezzi, M. Tomozawa; An Overview of the Strengthening of Glass Fibers by Surface Stress Relaxation. *International Journal of Applied Glass Science* **6** (2015) 34-44
- Li94 P. Li, I.W. Chen, J.E. Pennerhahn; Effect of Dopants on zirconia Stabilization - an X-Ray-Absorption Study .1. Trivalent Dopants. *Journal of the American Ceramic Society* **77** (1994) 118-128
- Li03 X.L. Li, G.X. Li, X.P. Ma; Crack-healing of mica glass ceramics. *Journal of Inorganic Materials* **18** (2003) 1119-1122
- Lim15 R. Limbach, A. Winterstein-Beckmann, J. Dellith, D. Moncke, L. Wondraczek; Plasticity, crack initiation and defect resistance in alkali-borosilicate glasses: From normal to anomalous behavior. *Journal of Non-Crystalline Solids* **417** (2015) 15-27
- Liu10 W.N. Liu, X. Sun, B. Koeppel, M. Khaleel; Experimental Study of the Aging and Self-Healing of the Glass/Ceramic Sealant Used in SOFCs. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **7** (2010) 22-29
- Mac49 J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth; A Phenomenological Theory of Sintering. *Proceedings of the Physical Society Section B* **62** (1949) 833-852
- Mah10 M.K. Mahapatra, K. Lu; Seal glass for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **195** (2010) 7129-7139
- Mah15 N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani; Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science* **72** (2015) 141-337
- Man98 M. Manga, J. Castro, K.V. Cashman, M. Loewenberg; Rheology of bubble-bearing magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **87** (1998) 15-28
- Mar64 D.M. Marsh; Plastic Flow + Fracture of Glass. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **282** (1964) 33-43
- Mar64b D.M. Marsh; Plastic Flow in Glass. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **279** (1964) 417-435
- Mar79 D.B. Marshall, B.R. Lawn; Residual-Stress Effects in Sharp Contact Cracking .1. Indentation Fracture-Mechanics. *Journal of Materials Science* **14** (1979) 2001-2012
- Mar82 D.B. Marshall, B.R. Lawn, A.G. Evans; Elastic Plastic Indentation Damage in Ceramics - the Lateral Crack System. *Journal of the American Ceramic Society* **65** (1982) 561-566
- Maz92 O.V. Mazurin; Thermodynamics and Kinetics of Structural-Changes in Glass-Forming Substances inside and Below Glass-Transition Regions. *Physics of Non-Crystalline Solids* (1992) 327-331
- Maz07 O.V. Mazurin; Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature. *Glass Physics and Chemistry* **33** (2007) 22-36
- Maz08 O.V. Mazurin, Y.V. Gankin; Glass transition temperature: problems of measurement procedures. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A* **49** (2008) 229-233
- McA58 K.B. McAfee; Stress-Enhanced Diffusion in Glass .1. Glass under Tension and Compression. *Journal of Chemical Physics* **28** (1958) 218-226
- Med16 D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras; Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Progress in Materials Science* **75** (2016) 38-79
- Mee87 T.T. Meek, C.E. Holcombe, N. Dykes; Microwave Sintering of Some Oxide Materials Using Sintering Aids. *Journal of Materials Science Letters* **6** (1987) 1060-1062
- Men17 Jubiläum für Jülicher Dauerbrenner: Brennstoffzelle läuft seit 10 Jahren. <http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/UK/DE/2017/2017-08-07-jubilaem-sofc.html?nn=557120>  
04.01.2019
- Mic82 T.A. Michalske, S.W. Freiman; A Molecular Interpretation of Stress-Corrosion in Silica. *Nature* **295** (1982) 511-512
- Ngu93 N.Q. Minh; Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society* **76** (1993) 563-588
- Mit93 M. Mitomo, S. Saito, T. Matsuda, T. Yonezawa; Sintering Anisotropy in Slip-Cast Sic-Whisker/Si3n4-Powder Compacts. *Journal of Materials Science* **28** (1993) 5548-5553
- Mit96 M. Mitomo, T. Nishimura, M. Tsutsumi; Crack healing in silicon nitride and alumina ceramics. *Journal of Materials Science Letters* **15** (1996) 1976-1978
- Moi13 H. Moitroux; Festoxid-Brennstoffzellen - SOFC. *Forschungszentrum Jülich*, (2013)
- Mon04 B.J. Monaghan, L. Chen; Dissolution behavior of alumina micro-particles in CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquid oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids* **347** (2004) 254-261
- Mul07 R. Muller, M. Eberstein, S. Reinsch, W.A. Schiller, J. Deubener, A. Thiel; Effect of rigid inclusions on sintering of low temperature co-fired ceramics. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* **48** (2007) 259-266

## Literaturverzeichnis

- Mul09 R. Muller, R. Meszaros, B. Peplinski, S. Reinsch, M. Eberstein, W.A. Schiller, J. Deubener; Dissolution of Alumina, Sintering, and Crystallization in Glass Ceramic Composites for LTCC. *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) 1703-1708
- Mys05 B.O. Mysen, P. Richet; *Silicate Glasses and Melts - Properties and Structure*. Elsevier, (2005) 560
- Nad63 A.L. Nadai; *Theory of Flow and Fracture of Solids*. McGraw-Hill, New York, (1963) 705 353-356
- Nee68 J.E. Neely, J.D. Mackenzie; Hardness and Low-Temperature Deformation of Silica Glass. *Journal of Materials Science* **3** (1968) 603-609
- Nie07 K.A. Nielsen, M. Solvang, S.B.L. Nielsen, A.R. Dinesen, D. Beeaff, P.H. Larsen; Glass composite seals for SOFC application. *Journal of the European Ceramic Society* **27** (2007) 1817-1822
- Nog84b M. Nogami, M. Tomozawa; Diffusion of Water in High Silica Glasses at Low-Temperature. *Physics and Chemistry of Glasses* **25** (1984) 82-85
- DIN 7884 D.I.f. Normung; DIN ISO 7884-4:1998-02; Glas - Viskosität und viskosimetrische Festpunkte - Teil 4: Bestimmung der Viskosität durch Balkenbiegen. (1987)
- DIN 51730 D.I.f. Normung; DIN 51730\_2007; Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens. (2007)
- DIN 52338 D.I.f. Normung; DIN 52338:2016-10; Prüfverfahren für Flachglas im Bauwesen - Kugelfallversuch für Verbundglas. (2016)
- Pab06 W. Pabst, E. Gregorova, C. Berthold; Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems. *Journal of the European Ceramic Society* **26** (2006) 149-160
- Par39 C.W. Parmelee, K.C. Lyon, C.G. Harman; The surface tensions of molten glass. *University of Illinois Bulletin XXXVI* (1939) 58
- Par58 N.M. Parikh; Effect of Atmosphere on Surface Tension of Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **41** (1958) 18-22
- Pas01 M.J. Pascual, L. Pascual, A. Duran; Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. *Physics and Chemistry of Glasses* **42** (2001) 61-66
- Pas02 M.J. Pascual, L. Pascual, A. Duran, P. Wange, C. Russel; Alumina and zirconia as inhibitors of crystallization during sintering of borosilicate glasses. *Glass Science and Technology* **75** (2002) 69-74
- Pas02b M. Pascual, A. Duran, L. Pascual; Sintering behaviour of composite materials borosilicate glass-ZrO<sub>2</sub> fibre composite materials. *Journal of the European Ceramic Society* **22** (2002) 1513-1524
- Pas05 M.J. Pascual, A. Duran, M.O. Prado; A new method for determining fixed viscosity points of glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **46** (2005) 512-520
- Pet05 A.I. Petrov, M.V. Razuvaeva; Initial stage of void and crack healing in polycrystalline metals under uniform compression. *Physics of the Solid State* **47** (2005) 907-912
- Pla73 J. Plateau; *Statique Expérimentale Et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires*. Gauthiers-Villars, Paris, (1873) 464
- Pra01 M.O. Prado, E.D. Zanotto, R. Muller; Model for sintering polydispersed glass particles. *Journal of Non-Crystalline Solids* **279** (2001) 169-178
- Puk09 V.P. Pukh, L.G. Baikova, M.F. Kireenko, L.V. Tikhonova; On the kinetics of crack growth in glass. *Glass Physics and Chemistry* **35** (2009) 560-566
- Qui16 G. Quinn; *Fractography of Ceramics and Glasses*, 2nd edition. U. S. Governmental, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA, (2016) 639
- Rae09 E. Rädlein, U. Brokmann, A. Hesse; Common features of glass surface degradation. *Glass performance days 2009* (2009) 202-204
- Rae14 E. Rädlein, A. Hochmuth, P. Djambazov, R. Conradt; Local initiators of glass alteration. 10th International Congress on Glass and Plastics (2014) 191-197
- Rah87 M.N. Rahaman, L.C. Dejonghe; Effect of Rigid Inclusions on the Sintering of Glass Powder Compacts. *Journal of the American Ceramic Society* **70** (1987) C348-C351
- Rah90 M.N. Rahaman, L.C. Dejonghe; Sintering of Particulate Composites under a Uniaxial-Stress. *Journal of the American Ceramic Society* **73** (1990) 602-606
- Rah03 M.N. Rahaman; *Ceramic processing and Sintering*. Marcel Decker, New York, (2003) 875
- Ram17 F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana; Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **76** (2017) 460-484
- Raw80 H. Rawson; *Properties and applications of glass*. Elsevier, Amsterdam, (1980) 318 44
- Ray78 J.W.S. Rayleigh; On the Instability of Jets. *Proceedings of the London Mathematical Society* **10** (1878) 4
- Rei13 S. Reinsch, R. Muller, J. Deubener, H. Behrens; Internal friction of hydrated soda-lime-silicate glasses. *Journal of Chemical Physics* **139** (2013) 174506

## Literaturverzeichnis

- Ric96 R.W. Rice; Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 degrees C. *Journal of Materials Science* **31** (1996) 1969-1983
- Rim18 J.M. Rimsza, R.E. Jones, L.J. Criscenti; Crack propagation in silica from reactive classical molecular dynamics simulations. *Journal of the American Ceramic Society* **101** (2018) 1488-1499
- Rod11 E.D. Rodriguez, X.F. Luo, P.T. Mather; Linear/Network Poly(epsilon-caprolactone) Blends Exhibiting Shape Memory Assisted Self-Healing (SMASH). *Acs Applied Materials & Interfaces* **3** (2011) 152-161
- Ros52 R. Roscoe; The Viscosity of Suspensions of Rigid Spheres. *British Journal of Applied Physics* **3** (1952) 267-269
- Rou15 T. Rouxel; Driving force for indentation cracking in glass: composition, pressure and temperature dependence. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **373** (2015) 26
- Sch57 H. Scholze; Das Wasser in Glasern. *Angewandte Chemie-International Edition* **69** (1957) 718-719
- Sch62 H. Scholze; Der Einfluß von Viskosität und Oberflächenspannung auf erhitzungsmikroskopische Messungen an Gläsern. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.* **39** (1962) 63-69
- Sch77a G.W. Scherer; Sintering of Low-Density Glasses .1. Theory. *Journal of the American Ceramic Society* **60** (1977) 236-239
- Sch86 G.W. Scherer; Viscous Sintering under a Uniaxial Load. *Journal of the American Ceramic Society* **69** (1986) C206-C207
- Sch88 H. Scholze; Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften. Springer Berlin Heidelberg New York, (1988) 410
- Sch02 T. Schwickert, R. Sievering, P. Geasee, R. Conradt; Glass-ceramic materials as sealants for SOFC applications. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik* **33** (2002) 363-366
- Sch12 C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri; NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods* **9** (2012) 671-675
- Sea15 J.H. Seaman, P.J. Lezzi, T.A. Blanchet, M. Tomozawa; Modeling Slow Crack Growth Behavior of Glass Strengthened by a Subcritical Tensile Stress Using Surface Stress Relaxation. *Journal of the American Ceramic Society* **98** (2015) 3075-3086
- Seh95 J. Sehgal, Y. Nakao, H. Takahashi, S. Ito; Brittleness of Glasses by Indentation. *Journal of Materials Science Letters* **14** (1995) 167-169
- Sel13 P. Sellappan, T. Rouxel, F. Celarie, E. Becker, P. Houizot, R. Conradt; Composition dependence of indentation deformation and indentation cracking in glass. *Acta Materialia* **61** (2013) 5949-5965
- Ser15 F.C. Serbena, I. Mathias, C.E. Foerster, E.D. Zanotto; Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Materialia* **86** (2015) 216-228
- Sin12 R.N. Singh; Self-repairable glass seals for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Research* **27** (2012) 2055-2061
- Sin14 R.N. Singh; Kinetics of self-repair in inorganic glasses: modeling and experimental verification. *Journal of Materials Science* **49** (2014) 4869-4879
- Sme08 F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, V. Casalegno, P. Asinari; Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* **28** (2008) 611-616
- Sno14 D. Snoeck, K. Van Tittelboom, S. Steuperaert, P. Dubruel, N. De Belie; Self-healing cementitious materials by the combination of microfibrils and superabsorbent polymers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **25** (2014) 13-24
- Son02 C.S. Song; Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today* **77** (2002) 17-49
- Son08 G.M. Song, Y.T. Pei, W.G. Sloof, S.B. Li, J.T.M. De Hosson, S. van der Zwaag; Oxidation-induced crack healing in Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics. *Scripta Materialia* **58** (2008) 13-16
- Str13 S. Striepe, J. Deubener, M.M. Smedskjaer, M. Potuzak; Environmental effects on fatigue of alkaline earth aluminosilicate glass with varying fictive temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids* **379** (2013) 161-168
- Str13c S. Striepe, J. Deubener; Effect of lithium-to-magnesium ratio in metaphosphate glasses on crack-tip condensation and sub-critical crack growth. *Journal of Non-Crystalline Solids* **375** (2013) 47-54
- Tak82 M. Takata, M. Tomozawa, E.B. Watson; Effect of Water-Content on Mechanical-Properties of Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **65** (1982) C156-C157
- Tav18 F. Tavangarian, D. Hui, G. Li; Crack-healing in ceramics. *Composites Part B: Engineering* **144** (2018) 56-87
- Thi02 M. Thies; Herstellung und rheologische Eigenschaften von porösen Kalk-Natron-Silicatschmelzen. TU Berlin (2002)
- Tie87b T.N. Tieg, P.F. Becher; Sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-Whisker Composites. *American Ceramic Society Bulletin* **66** (1987) 339-342

## Literaturverzeichnis

- Tie87 T.N. Tieg, P.F. Becher; Thermal-Shock Behavior of an Alumina-Sic Whisker Composite. *Journal of the American Ceramic Society* **70** (1987) C109-C111
- Tod99 R.I. Todd, A.R. Boccaccini, R. Sinclair, R.B. Yaltee, R.J. Young; Thermal residual stresses and their toughening effect in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelet reinforced glass. *Acta Materialia* **47** (1999) 3233-3240
- Tom81 M. Tomozawa, S. Capella; Structure of Glass-Surface Layer Reacted with Water. *American Ceramic Society Bulletin* **60** (1981) 860-860
- Tom89 H. Tomozawa, M. Tomozawa; Diffusion of Water into a Borosilicate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **109** (1989) 311-317
- Tom96 M. Tomozawa; Fracture of glasses. *Annual Review of Materials Science* **26** (1996) 43-74
- Tom98 M. Tomozawa; Stress corrosion reaction of silica glass and water. *Physics and Chemistry of Glasses* **39** (1998) 65-69
- Tom98c M. Tomozawa, Y.L. Peng; Surface relaxation as a mechanism of static fatigue of pristine silica glass fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **240** (1998) 104-109
- Tom01b M. Tomozawa, D.L. Kim, A. Agarwal, K.M. Davis; Water diffusion and surface structural relaxation of silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **288** (2001) 73-80
- Tom07 M. Tomozawa; Role of water in fracture of glass. 4th International Workshop on Fracture and Flow of Advanced Glasses FAAG (2007)
- Tom17 M. Tomozawa, E.M. Aaldenberg; The role of water in surface stress relaxation of glass. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* **58** (2017) 156-164
- Tuc85 M.E. Tucker; Einführung in die Sedimentpetrologie. Ferdinand Enke, Stuttgart, (1985) 265
- Tuk77 J.W. Tukey; Exploratory data analysis. Addison-Wesley, Reading, Mass., (1977) 688
- Tul13 D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V.V. Kharton, J.M.F. Ferreira; Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review. *Journal of Power Sources* **242** (2013) 486-502
- vDi18 N. van Dijk, S. van der Zwaag; Self-Healing Phenomena in Metals. *Advanced Materials Interfaces* **5** (2018) 13
- Var90 A.K. Varshneya, N.H. Burlingame, W.H. Schultze; Parallel Plate Viscometry to Study Deformation-Induced Viscosity Changes in Glass. *Glastechnische Berichte* **63K** (1990) 447-459
- Var94 A.K. Varshneya; Fundamentals of Inorganic Glasses. Academic Press, San Diego, (1994) 570
- Var94b A.K. Varshneya; Glass Transition Range Behavior. Chap.13 in: Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, San Diego, (1994) 241-313
- Var94c A.K. Varshneya; The Viscosity of Glass. Chap.9 in: Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, San Diego, (1994) 183-210
- Vir01 J.P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier; Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)(f)/C/(SiBC)(m). *Composites Science and Technology* **61** (2001) 607-614
- Wak89 H. Wakabayashi, M. Tomozawa; Diffusion of Water into Silica Glass at Low-Temperature. *Journal of the American Ceramic Society* **72** (1989) 1850-1855
- Wan78 S.S. Wang, J.F. Mandell, F.J. McGarry; Analysis of Crack Tip Stress-Field in Dcb Adhesive Fracture Specimens. *International Journal of Fracture* **14** (1978) 39-58
- Wat94 Y. Watanabe, Y. Nakamura, J.T. Dickinson, S.C. Langford; Changes in Air-Exposed Fracture Surfaces of Silicate-Glasses Observed by Atomic-Force Microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **177** (1994) 9-25
- Wau20 T. Waurischk, R. Müller, S. Reinsch, P. Kiefer, J. Deubener, R. Balzer, H. Behrens; Crack Growth in Hydrous Soda-Lime Silicate Glass. *Frontiers in Materials* **7** (2020)
- Wei06 K.S. Weil; The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells. *Jom* **58** (2006) 37-44
- Whi01 S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanathan; Autonomic healing of polymer composites. *Nature* **409** (2001) 794-797
- Wie67 S.M. Wiederhorn; Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Glass. *American Ceramic Society Bulletin* **46** (1967) 393-
- Wie67b S.M. Wiederhorn; Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **50** (1967) 407-414
- Wie70 S.M. Wiederhorn, P.R. Townsend; Crack Healing in Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **53** (1970) 486-489
- Wie70b S.M. Wiederhorn, L.H. Bolz; Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass. *Journal of the American Ceramic Society* **53** (1970) 543-548
- Wie74 S.M. Wiederhorn; Subcritical crack growth in ceramics. in: R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange; Fracture Mechanics of Ceramics, Plenum Press, New York, (1974) 613-646
- Wie74b S.M. Wiederhorn, H. Johnson; Fracture of Glass in Vacuum. *Journal of the American Ceramic Society* **57** (1974) 336-341

## Literaturverzeichnis

- Wie82 S.M. Wiederhorn, S.W. Freiman, E.R. Fuller, C.J. Simmons; Effects of Water and Other Dielectrics on Crack-Growth. *Journal of Materials Science* **17** (1982) 3460-3478
- Wie13 S.M. Wiederhorn, T. Fett, J.P. Guin, M. Ciccotti; Griffith Cracks at the Nanoscale. *International Journal of Applied Glass Science* **4** (2013) 76-86
- Wie13c S.M. Wiederhorn, T. Fett, G. Rizzi, M.J. Hoffmann, J.P. Guin; Water Penetration-Its Effect on the Strength and Toughness of Silica Glass. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **44A** (2013) 1164-1174
- Wil97 B.A. Wilson, E.D. Case; In situ microscopy of crack healing in borosilicate glass. *Journal of Materials Science* **32** (1997) 3163-3175
- Wil99 B.A. Wilson, E.D. Case; Effect of humidity on crack healing in glass from in-situ investigations using an ESEM. *Journal of Materials Science* **34** (1999) 247-250
- Wil15 callux – Praxistest Brennstoffzellen fürs Eigenheim. <https://www.now-gmbh.de/de/bundesfoerderung-wasserstoff-und-brennstoffzelle/strom-und-waerme-mit-brennstoffzellen/callux> 04.01 2019
- Xin18 R.S. Xin, J. Kang, Q.X. Ma, S. Ren, H.L. An, J.T. Yao, J. Pan, L. Sun; Evolution Behaviors and Mechanisms of Internal Crack Healing in Steels at Elevated Temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **49a** (2018) 4906-4917
- Xu14 W. Xu, X. Sun, B.J. Koeppel, H.M. Zbib; A continuum thermo-inelastic model for damage and healing in self-healing glass materials. *International Journal of Plasticity* **62** (2014) 1-16
- Xu12 W. Xu, X. Sun, E. Stephens, I. Mastorakos, M.A. Khaleel, H. Zbib; A mechanistic-based healing model for self-healing glass seals used in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **218** (2012) 445-454
- Yan03 Z. Yang; Chemical interactions of barium–calcium–aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys. *Solid State Ionics* **160** (2003) 213-225
- Yos05 S. Yoshida, J.C. Sangleboeuf, T. Rouxel; Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass. *Journal of Materials Research* **20** (2005) 3404-3412
- Yos07 S. Yoshida, J.C. Sangleboeuf, T. Rouxel; Indentation-induced densification of soda-lime silicate glass. *International Journal of Materials Research* **98** (2007) 360-364
- Yue04 Y. Yue, R.v.d. Ohe, S.L. Jensen; Fictive temperature, cooling rate, and viscosity of glasses. *The Journal of Chemical Physics* **120** (2004) 8053-8059
- Zar91 J. Zarzycki; *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press, Cambridge (1991) 505
- Zar91d J. Zarzycki; Mechanical properties - Fracture. Chap.14 in: *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge (1991) 361-406
- Zar91c J. Zarzycki; The viscosity of glass. Chap.9.2 in: *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge (1991) 263-287
- Zar91b J. Zarzycki; The vitreous transition. Chap.2 in: *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge (1991) 11-36
- Zen95 K. Zeng, A.E. Giannakopoulos, D.J. Rowcliffe; Vickers Indentations in Glass .2. Comparison of Finite-Element Analysis and Experiments. *Acta Metallurgica Et Materialia* **43** (1995) 1945-1954
- Zwa07 S.v.d. Zwaag; *Self Healing Materials, An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2007) 391

## 9. Anhang

### 9.1 Voruntersuchungen zur Modellsystemauswahl

Neben den in der Arbeit genauer untersuchten Gläsern NCS und NBS, sowie den GMK aus NCS und  $\text{ZrO}_2$  wurden im Vorfeld mehrere Glas-Füller-Kombinationen auf ihre Eignung hin überprüft.

Tab. 9 Auswahl verschiedener untersuchter Kombinationen für ein Glas-Keramik-Modellsystem.

Glas	Füller	$\alpha_{\text{Glas}} - \alpha_{\text{Füller}}$ in $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Füller che- misch inert	Kristallisation während vRs	Probleme
Duran	SiC	-0,8	ja	nein	nicht vor Ort herstellbar
BABS	SiC	0,5	ja	ja	Oxidation von SiC, Kristallisation
K01	$\text{ZrO}_2\text{:Ce}$	-1,6	?	ja	Kristallisation, mögliche Zugspannungen
K01	$\text{ZrO}_2\text{:3Y}_2\text{O}_3$	-2,4	?	ja	$ \Delta\alpha  > 2$ , Kristallisation
K01	$\text{ZrO}_2$ (m)	0,6	?	ja	nur als Partikel kaufbar
K01	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-0,9	bis 900 °C	ja	Kristallisation
NCS	$\text{ZrO}_2\text{:3Y}_2\text{O}_3$	-1,3	ja	nein	mögliche Zugspannungen im Gefüge
NCS	$\text{ZrO}_2$ (m)	2,2	ja	nein	$ \Delta\alpha  > 2$ , mögliche Druckspannungen
NBS	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,3	ja	nein	
NBS	$\text{ZrO}_2$ (m)	0,5	ja	nein	

## 9.2 Viskositäts-Fixpunkte aus der Erhitzungsmikroskopie

Tab. 10 Spezifische Temperaturen (in °C) der erhitzungsmikroskopisch gemessenen Probensilhouette (vgl. Abb. 19 u. Abb. 20) für GMK aus NCS und grobem (oben) bzw. feinem (unten) ZrO<sub>2</sub>: Schwindungsbeginn (S<sub>0</sub>), 1%ige Flächenschwindung (S<sub>0</sub> 1%), Schwindungsende (S<sub>E</sub>), 1% vor Schwindungsende (S<sub>E</sub> 1%), Erweichungspunkt (EW), sphärische Form (SP) und Halbkugelpunkt (HK)(vgl. Abb. 13), sowie der Beginn eines Aufblähens der Probe (B<sub>0</sub>), Aufheizrate 10 K/min.

Vol% ZrO <sub>2</sub>	S <sub>0</sub> 1%	S <sub>E</sub> 1%	EW	SP	HK	B <sub>0</sub>
0	652 ± 4	749 ± 4	801 ± 8	888 ± 5	966 ± 9	-
grob						
7	640 ± 7	731 ± 5	784 ± 5	889 ± 7	998 ± 16	-
12	648 ± 4	764 ± 5	824 ± 1	936 ± 4	1035 ± 15	-
17	646 ± 3	793 ± 5	870 ± 9	992 ± 7	1057 ± 7	-
23	659 ± 3	831 ± 4	949 ± 3	1047 ± 4	1110 ± 6	-
28	663 ± 4	857 ± 5	961 ± 3	1073 ± 4	1137 ± 5	-
33	667 ± 5	882 ± 4	978 ± 5	1130 ± 6	1210 ± 7	1247
44	702 ± 9	990 ± 4	1104 ± 1	1265 ± 9	-	1256
52	795 ± 3	1070 ± 4	1239 ± 1	-	-	1244
63	869 ± 2	1236 ± 3	1325 ± 12	-	-	1249
fein						
3	643 ± 7	764 ± 8	817 ± 9	944 ± 25	1018 ± 10	-
5	644 ± 5	773 ± 8	839 ± 5	951 ± 15	1033 ± 10	-
12	647 ± 6	819 ± 9	882 ± 7	1049 ± 8	1106 ± 6	-
16	695 ± 15	954 ± 6	1008 ± 8	1095 ± 11	1131 ± 9	-
23	685 ± 11	964 ± 15	1025 ± 8	1152 ± 16	1203 ± 35	1289

## 9.3 Ergänzende Betrachtungen zu GMK aus NCS und ZrO<sub>2</sub>-Fasern

GMK aus NCS und ZrO<sub>2</sub>-Fasern und Fasern zeigten im Vergleich mit groben ZrO<sub>2</sub>-Partikeln ein sehr ähnliches, wenn nicht vollständig identisches Schwindungsverhalten (Abb. 72). Aufgrund der Mischmahlung wurden die verwendeten Fasern allerdings so weit zerkleinert, dass beide Serien der GMK nach dem Sintern ein vergleichbares Gefüge bezüglich der Größe und Verteilung der Füllerpartikel aufwiesen (Abb. 73). Aus diesem Grund wurden die dargestellten Untersuchungen auf die GMK aus NCS und grobem ZrO<sub>2</sub> fokussiert.



Tab. 11 Relative Dichten  $\rho_{rel}$  und Fülleranteile  $\Phi$  der GMK nach dem erhitzenmikroskopischen Sinterende (SE), ermittelt aus Anschliffen in Abb. 73. Statistische Mengen:  $\rho_{rel}= 3-6$ ,  $\Phi=14-19$ .

ZrO <sub>2</sub> Fasern	$\rho_{rel}$ bei T <sub>SE</sub> in %		ZrO <sub>2</sub> -Anteil $\Phi$ in Vol%	
	EHM	Bildanalyse	Einwaage	Bildanalyse
3	99,8	99,1	3,2 ± 0,1	3,1
5	99,7	98,5	5,8 ± 0,1	5,3
10	94,3	97,9	11,5 ± 0,1	11,5

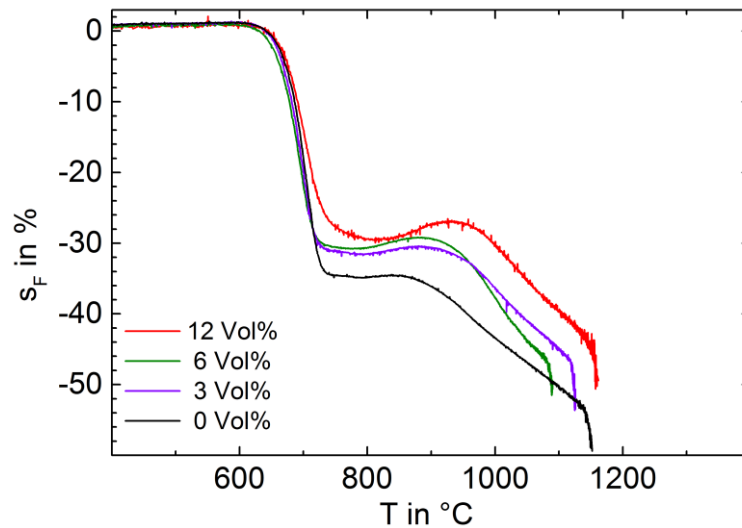


Abb. 72 Erhitzenmikroskopische Flächenschwindungskurven der sinternden GMK aus NCS und 0 - 12 Vol% ZrO<sub>2</sub>-Fasern, aufgeheizt mit 10 K/min.

Die GMK aus NCS und ZrO<sub>2</sub>-Fasern in Abb. 73 zeigen ein vergleichbares Bild zu denen aus NCS und grobem ZrO<sub>2</sub>. Grund ist das Brechen der Fasern im Zuge der Mischmahlung, wodurch annähernd sphärische Partikel in vergleichbarer Größe zurückbleiben. Aufgrund dieses Verhaltens musste auf diese Gefüge im weiteren Verlauf dieser Arbeit verzichtet werden.

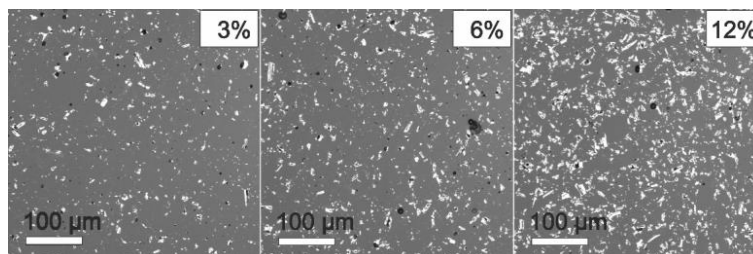


Abb. 73 Anschliffe von GMK aus NCS und 3, 6, bzw. 12 Vol% ZrO<sub>2</sub>-Fasern

## 9.4 Gefügebeständigkeit während der Zylinderstauchmessung

Zur Validierung der Gefügebeständigkeit während der Viskositätsmessung mittels Zylinderstauchmethode wurden Probenkörper wechselnd auf die Temperaturen T1, T1 + 15 K und T1 erwärmt und gemessen. Ein Beispiel für einen GMK aus NCS und 23 Vol% grobem ZrO<sub>2</sub> ist in Abb. 74 gezeigt.

Die aus der Höhenänderung mittels (13) errechneten Viskosität der dritten Messstufe liegt mit einer Abweichung von 0,11 dPa·s im Rahmen des gerätespezifischen Fehlers von ±0,85 dPa·s. Die um 0,4 K leicht erhöhte Temperatur der dritten Stufe bedingt überdies eine geringfügige Verringerung der Viskosität, was, die Abweichung beider Werte verringern würde.

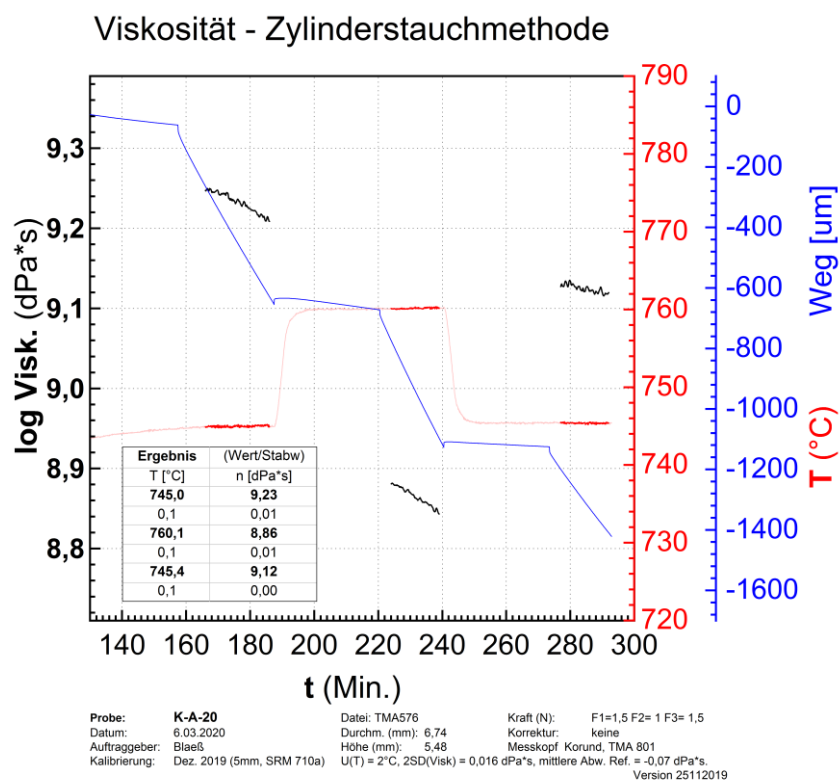


Abb. 74 Messprotokoll der Zylinderstauchmessung eines GMK mit 23 Vol% grobem ZrO<sub>2</sub>.

### 9.5 Ergänzungen zur thermischen Analyse

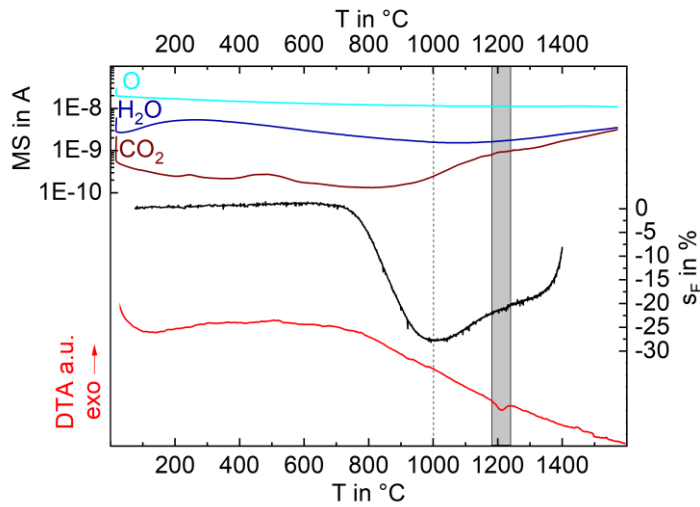


Abb. 75 DTA, Massenspektroskopie und erhaltungsmikroskopische Flächenschwindigkeit  $s_F$  des GMK aus NCS und 44 Vol% grobem  $ZrO_2$ , Aufheizrate 10 K/min.

### 9.6 Ergänzende Diagramme zur vRs in GMK

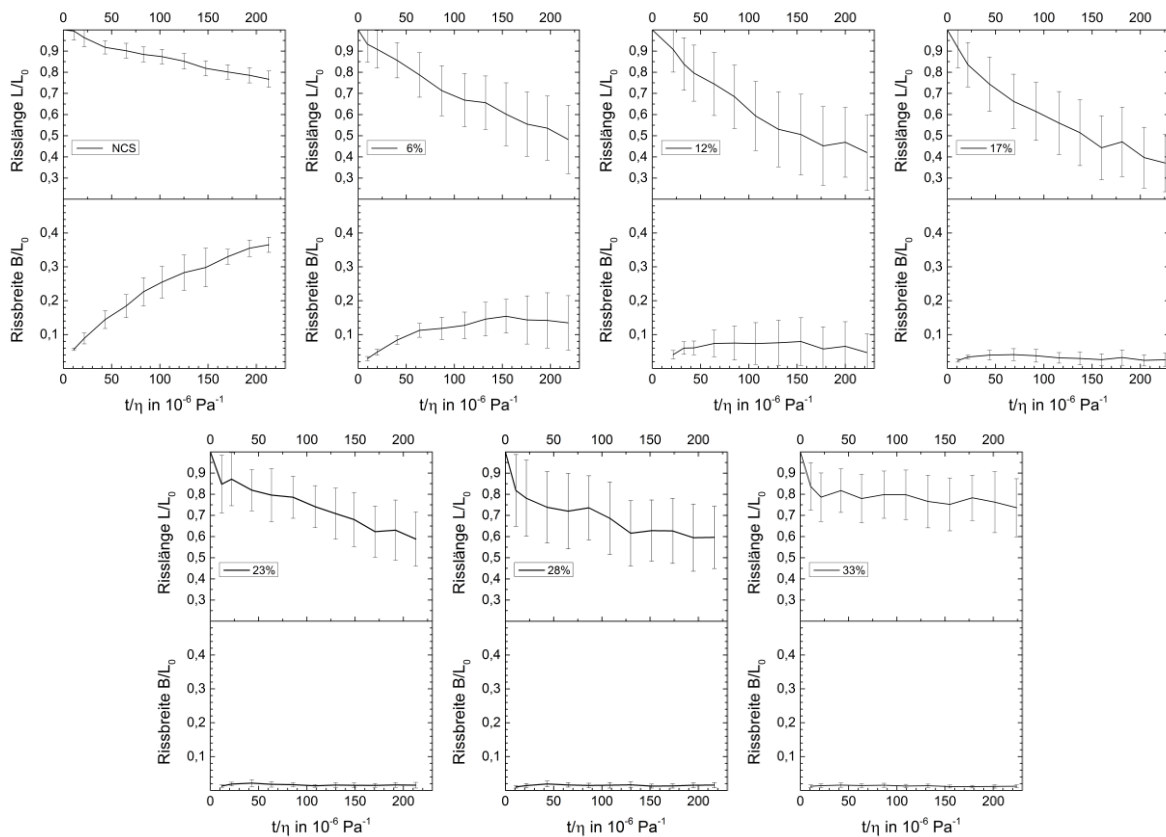


Abb. 76 Relative vRs radialer Risse in GMK aus NCS und 0 – 33 Vol%  $ZrO_2$  bei isothermer Wärmebehandlung bei  $(642 \pm 2)^\circ C$  und 30 – 35% rF. Messpunkte wurden zur Orientierung linear verbunden.

