

Glastechn. Ber. 53 (1980) Nr. 1, S. 1–9

DK 666.113.2.35'33'28:666.11-404.2:541.124:666.1.031.13(202):531.5:523-336

Probleme bei der Vorbereitung glastechnischer Untersuchungen im Weltraum Projekt „Reaktionskinetik in Glasschmelzen“

Von Günther Heinz Frischat; Klaus Herr*); Hansjürgen Barklage-Hilgefort**)
und Wolfram Beier, Clausthal-Zellerfeld

(Vortrag auf der 53. Glastechnischen Tagung am 15. Mai 1979 in Berchtesgaden)

(Mitteilung aus der Arbeitsgruppe Glas, Lehrstuhl für Glas und Keramik, Technische Universität Clausthal)

(Eingegangen am 16. August 1979)

An der TU Clausthal werden seit 1975 vorbereitende Arbeiten zum Thema „Reaktionskinetik in Glasschmelzen“ im Hinblick auf ein voraussichtlich 1982 auszuführendes Spacelab-Experiment im erdnahen Weltraum ausgeführt. Bei diesen Untersuchungen sollen die Reaktionsprozesse zwischen Glasschmelzen unterschiedlicher Zusammensetzungen bzw. zwischen einem Kristall (Glas) und einer Glasschmelze bei Temperaturen oberhalb 1200 °C studiert werden. Beim Arbeiten unter stark reduzierter Schwerkraft ($\approx 10^{-4}g$, g = Erdbeschleunigung) wird die unter Normalbedingungen unver-

meidbare Dichtekonvektion vermieden, so daß die Reaktionsprozesse in reiner Form zugänglich sein sollten.

Zur optimalen Gestaltung des Weltraumexperimentes ist, neben der eigentlichen Experimentanordnung, eine Reihe verschiedener glastechnischer Fragen zu lösen. So muß beispielsweise das Verhalten der Glasschmelzen bei hohen Temperaturen untersucht werden in Form folgender Eigenschaften: Wärmedehnung, Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung. Ein so gestaltetes Vorexperiment an Bord einer ballistischen Rakete konnte die bisherigen Überlegungen im wesentlichen bestätigen.

Problems in preparing for glass technology investigations in space. Project „Reaction kinetics in glass melts“

Work has been in progress since 1975 at the Technical University Clausthal on preliminary work on the theme reaction kinetics in glass melts in preparation for Space Lab experiments in the orbit scheduled for 1982. In these investigations reaction processes between glass melts of different compositions or between crystal (glass) and glass melt will be studied at temperatures above 1200 °C. By working at greatly reduced gravitational acceleration ($\approx 10^{-4}g$) the density induced convection which is unavoidable in normal condi-

tions can be suppressed and reaction processes are accessible in a simpler form.

For optimum organization of the space experiment a series of glass technological questions must be solved as well as the basic experimental set up. For example the high temperature behaviour of the thermal expansion, density, viscosity, surface tension and interfacial tension need to be known. Preliminary experiments on board of a ballistic rocket have confirmed these considerations.

Problèmes liés à la préparation d'expériences spatiales sur le verre. Projet „Cinétique de réaction dans les fontes de verres“

Depuis 1975, à l'Université de Clausthal, s'effectuent des travaux préparatoires portant sur la „Cinétique de réaction dans les fontes de verres“ en vue d'essais en laboratoire spatial prévus pour 1982 dans l'espace à proximité de la terre. Lors de ces essais, on étudiera les processus de réaction entre des fontes de verres de différentes compositions et entre du cristal (verre) et une fonte de verre au-dessus de 1200 °C. Lors des travaux effectués à gravité réduite ($\approx 10^{-4}g$, g = accélération de la pesanteur), on évite la convection de densité qui est inévitable dans des conditions normales, de sorte qu'il est possible d'étudier les processus de réaction sous une forme pure.

Pour permettre un déroulement optimal de ces essais spatiaux, il faut résoudre non seulement des problèmes d'ordre général mais aussi de nombreux problèmes technologiques. Il faut étudier, entre autres, le comportement des fontes à haute température, c'est-à-dire d'en étudier les propriétés suivantes: dilatation thermique, masse volumique, viscosité, tension superficielle et tension interfaciale. Un essai préalable au bord d'une fusée ballistique conçu de cette façon a confirmé qu'il est possible de poursuivre ces travaux dans le même esprit.

Bereits die bisherigen amerikanischen und russischen Arbeiten zur Erforschung des Weltraums erbrachten neben spektakulären Prestigeerfolgen und militärisch-strategischen Erkenntnissen eine Fülle wichtiger Ergebnisse in den verschiedensten Disziplinen von

Wissenschaft, Technik, Medizin usw. Die Experimente wurden bisher jedoch recht aufwendig nach dem „Wegwerfprinzip“ ausgeführt, das heißt, Raketen, Raumssysteme oder sonstige Einrichtungen konnten meist nur einmal verwendet werden. Dies soll nun anders werden. In Zusammenarbeit zwischen der amerikanischen Welt- raumbehörde NASA und der entsprechenden europäischen Organisation ESA sollen Raumfahrtsysteme, bestehend aus Raumtransporter (Space Shuttle) und Raumlabor (Spacelab), entwickelt werden, mit denen

*) Jetzt: Fa. Degussa, Fachbereich Forschung Chemie – Anorganisch, Hanau.

**) Jetzt: Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main).

voraussichtlich ab Mitte 1982 aufeinanderfolgend benannte Flüge mit sogenannten Nutzlastexperten an Bord möglich sein werden.

In der Bundesrepublik Deutschland, die einen Hauptteil der europäischen Kosten zu übernehmen gewillt ist, begannen die Aktivitäten 1970, wobei das Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) die Federführung übernahm [1]. Sowohl Wissenschaft (Universitäten und Forschungsinstitute) als auch Industrie wurden auf die neuen Experimentiermöglichkeiten hingewiesen und aufgefordert, entsprechende Nutzungs-ideen und Experimente vorzuschlagen. Mitte 1974 lagen bereits etwa 400 Vorschläge vor. Es wurden dann auch organisatorische Maßnahmen getroffen. So wurde die Projektträgerschaft der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. (DFVLR) übertragen, Planungs- und Gutachtergremien bildeten sich, und es werden regelmäßige Statusseminare abgehalten [2 bis 5].

Die Forschungsgebiete gliederten sich zunächst folgendermaßen:

1. Erderkundung und Meteorologie,
2. Nutzung solarer Energie, Energietechnik,
3. extraterrestrische Forschung,

Tabelle 1. Anlagen für Experimente unter verminderter Erdbeschleunigung

	Beschleunigungs- zustand	Dauer des Beschleunigungs- zustandes
1. Schleuderapparatur	10^{-1} bis 10^{-2} g	< 0,2 s
2. Fallturm, Fallschacht	< 10^{-4} g	3 bis 6 s
3. Fallkapsel	< 10^{-4} g	≈ 15 s
4. Parabelflug mit dem Flugzeug	< 10^{-2} bis 10^{-4} g	≈ 20 s
5. ballistische Rakete	≤ 10^{-4} g	5 bis 6 min
6. Spacelab	< 10^{-4} g	mehrere Tage

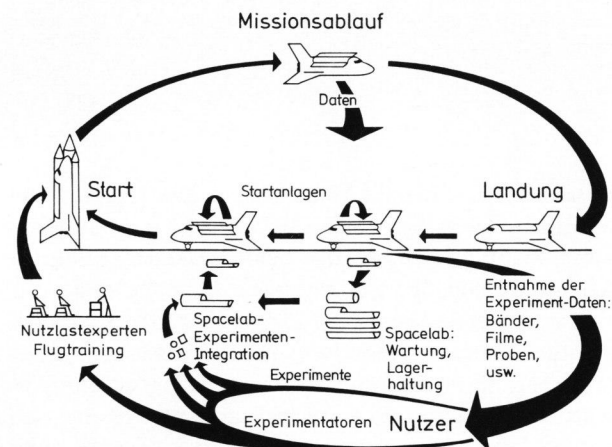


Bild 1. Operationeller Kreislauf von Space Shuttle und Spacelab.

4. Bio-Medizin und

5. Werkstoff- und Verfahrensforschung.

Die Unterteilung des Bereiches Werkstoff- und Verfahrensforschung wurde folgendermaßen vorgenommen:

- a) Metallurgie,
- b) Verbundwerkstoffe,
- c) Kristalle,
- d) Chemie und Verfahren,
- e) Grenzflächen- und Transportphänomene und
- f) Gläser und Keramik.

Von den 1974 vorliegenden rund 400 Experimentier-vorschlägen zur Nutzung des Weltraums betrafen mehr als 100 den Bereich Werkstoff- und Verfahrensforschung. Da das Arbeiten im Weltraum eine gänzlich neue Art des Denkens erfordert, wurden auch die kühnsten Vorschläge unterbreitet. Das Interesse der Industrie war zunächst groß. Es kühlte sich jedoch zunehmend ab, weil sich bald mit realistischerer Einschätzung der Möglichkeiten direkte Anwendungen kaum oder vielleicht gar nicht sehen ließen. So sind auch die Projekte, die derzeit gefördert oder für eine Förderung erwogen werden, im Grunde wissenschaftliche Projekte. Die Betrachtungsweise ist viel nüchterner geworden, und es sind nun im wesentlichen die indirekten Folgen des gesamten Forschungsprogramms, die später als Anwendungen zu Buche schlagen werden. Ähnliches galt ja auch bereits zum Beispiel für das amerikanische Weltraumprogramm.

1. Experimentierbedingungen im Weltraum

Der Weltraum bietet dem Experimentator verschiedene interessante Möglichkeiten. Diese sind in erster Linie Schwerelosigkeit, Ultrahochvakuum mit unbeschränkter Pumpkapazität, extreme Temperaturen und Abschirmung des Einflusses der Erdatmosphäre. Für die Werkstoff- und Verfahrensforschung ist praktisch nur die erstgenannte Randbedingung, nämlich die Schwerelosigkeit, von Bedeutung, denn Ultrahochvakuum und extreme Temperaturen lassen sich im Labor billiger realisieren. An dieser Stelle muß aber erst der Begriff „Schwerelosigkeit“ definiert werden. Man versteht hierunter Beschleunigungszustände von einigen 10^{-4} g, wobei g die Erdbeschleunigung ist. Nun gibt es noch andere – billigere – Möglichkeiten zur Erzeugung von quasischwerelosen Zuständen (Tabelle 1). Die Nachteile dieser Anlagen liegen jedoch auf der Hand. Außer bei Raketenversuchen, wo mit einer effektiven 0-g-Zeit von fünf bis sechs Minuten zu rechnen ist, und im Spacelab, wo Stunden bis Tage zur Verfügung stehen, sind Experimente im Werkstoff- bzw. im Verfahrensbereich wegen der kurzen Zeiten nicht sinnvoll.

Die Anstrengungen konzentrieren sich daher auf Raketen- und Spacelabmissionen. Die beiden ersten Raketenstarts, TEXUS I¹⁾ und TEXUS II, fanden inzwi-

¹⁾ TEXUS = TEchnologische EXperimente Unter Schwerelosigkeit.

schon erfolgreich statt. Die erste europäische Spacelabmission E 1 soll voraussichtlich Mitte 1982 erfolgen. Weitere Raketen- und Spacelabmissionen sind geplant.

Eine Spacelabmission soll dabei ablaufen, wie in Bild 1 schematisch dargestellt. Das Spacelab ist in Modulbauweise erstellt. Die Experimentatoren, d. h. die Wissenschaftler der Universitäten, Forschungsinstitute oder der Industrie, deren Nutzungsvorschläge ausgewählt wurden, erarbeiten die Versuche gemeinsam mit organisatorischer Unterstützung durch die DFVLR und gegebenenfalls anderen Auftragnehmern, z. B. Ofenbauunternehmen. Die zu untersuchenden Proben werden entsprechend gekapselt abgeliefert und eingebaut. Der Raumtransporter bringt das Spacelab in die Umlaufbahn, und erst dann beginnt das eigentliche Experiment. Der Experimentablauf ist genau festgelegt und weitgehend automatisiert. Die Nutzlastexperten haben lediglich die Aufgabe, den Versuchsablauf zu überwachen, Proben zu wechseln, kleinere Reparaturen vorzunehmen usw. Nach Rückkehr der Proben können diese einer Auswertung bei Normalbedingungen unterworfen werden. Zur Verfügung stehen auch die Meßwerte aus dem Spacelab, z. B. Temperatur, Druck, Beschleunigung.

2. Das Clausthaler Projekt

Im Bereich Gläser und Keramik wurde inzwischen eine Reihe von Vorschlägen vorgelegt. Alle basieren auf der Tatsache, daß schwerefrei gearbeitet werden kann, genauer gesagt heißt das, daß die Experimente ohne den Einfluß der unter 1-g-Bedingungen in Flüssigkeiten oder Schmelzen unvermeidlichen Dichtekonvektionsprozesse ablaufen sollen. Die Vorschläge beziehen sich beispielsweise auf die Herstellung „neuartiger“ Gläser (tiegelfreies Schmelzen, Unterdrückung heterogener Keimbildung usw.), keramischer Einkristalle, hochfester keramischer Fasern usw. Weiterhin sollen die Möglichkeiten geprüft werden, ob im Weltraum höchstreine nichtmetallische Werkstoffe, z. B. SiO_2 und Al_2O_3 , durch Oxidation der Metalle oder Si_3N_4 durch Nitridierung von Siliciummetall, hergestellt werden können oder ob das Gießen des keramischen Schlickers im Weltraum auf die Ausbildung des Scherbens von Vorteil ist.

Das von der Arbeitsgruppe Glas an der TU Clausthal vorgeschlagene Vorhaben hat das Thema „Reaktionskinetik in Glasschmelzen“. Es wird seit 1975 vom BMFT gefördert und wurde ausgewählt, bei der ersten europäischen Spacelabmission E 1 (voraussichtlich Mitte 1982) mit dabei zu sein. Ein Vorversuch dazu wurde im Dezember 1977 an Bord einer ballistischen Rakete im Rahmen von TEXUS I geflogen. Worum geht es bei diesen Experimenten?

Materietransport in Gläsern und Glasschmelzen ist in vielfacher Hinsicht sowohl von theoretischem als auch technischem Interesse. So kann beispielsweise aus der Beweglichkeit der Teilchen bzw. aus der Kenntnis der Elementarschritte auf die dynamische Struktur nichtkristalliner Systeme rückgeschlossen werden. Will

man dagegen technische Prozesse, wie Schmelzen, Homogenisieren oder Läutern, verstehen, ist die Kenntnis der kinetischen Vorgänge in der Glasschmelze notwendig. Von besonderer Bedeutung ist auch die Kinetik von Reaktionen zwischen Festkörpern, z. B. feuerfestem Material, und Glasschmelzen.

Der Materietransport in festen Gläsern ist diffusionsbestimmt. Wenn auch noch nicht alle Detailfragen als geklärt anzusehen sind, so liegt darüber doch bereits eine umfangreiche Erfahrung vor [6]. Die Bestimmung des Materietransportes in Glasschmelzen ist demgegenüber wesentlich problematischer, denn außer der Diffusion tritt ein weiterer Transportprozeß hinzu, der zudem bei hohen Temperaturen geschwindigkeitsbestimmend wird, nämlich die Konvektion. Unter Normalbedingungen lassen sich Diffusion und Konvektion nur sehr schwer oder gar nicht trennen. Werden diese Untersuchungen jedoch unter Ausschaltung der Schwerkraft ausgeführt, so wie dies bei Raketen- oder Spacelabexperimenten möglich sein wird, sollte der Materietransport bis zu höchsten Temperaturen auch in Glasschmelzen als reiner Diffusionsstrom beschreibbar sein.

Das Programm für Spacelab umfaßt die ganze Problematik der Reaktionen in und an Schmelzen. Es ist geplant, in mehreren Missionen die Themen

- a) Reaktionen zwischen Glasschmelzen unterschiedlicher Zusammensetzungen,
- b) Reaktionen zwischen Festkörpern (Glas oder Kristall) und Glasschmelzen und
- c) Selbstdiffusion in Glasschmelzen unter Einsatz von Radionukliden zu untersuchen.

3. Art der Experimente

3.1. Reaktionen im festen Zustand

Kontaktiert man zwei Körper A und B (Bild 2) und unterwirft sie einem Temperatur-Zeit-Programm gemäß Bild 3, so erfolgt während der gesamten Versuchsdauer ein Materietransport durch die Grenzfläche bei $x = 0$. Solange die Probenhälften aus Festkörpern bestehen, erfolgt dieser Transport in Elementarschritten, beispielsweise in Form eines Ionenaustausches $A^+ - B^+$ unterschiedlicher Alkalikationen bei Gläsern. Das dreidimensional verknüpfte $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerk soll an diesem Prozeß nicht teilnehmen. Bild 4 zeigt Beispiele von Konzentrationsprofilen, die nach Reaktionen von Gläsern der Zusammensetzungen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ und $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde erhalten wurden [7]. Die Temperatur von 650°C bedeutet, daß sich die Reaktionsprobe zwar oberhalb T_g im Zustand der unterkühlten Schmelze befand, wegen der hohen Viskosität ein merklicher Einfluß von Konvektionsprozessen aber nicht festgestellt werden konnte. Es handelt sich also um Reaktionsprozesse im quasifesten Zustand. Da bei reinen Diffusionsprozessen die Eindringtiefe der

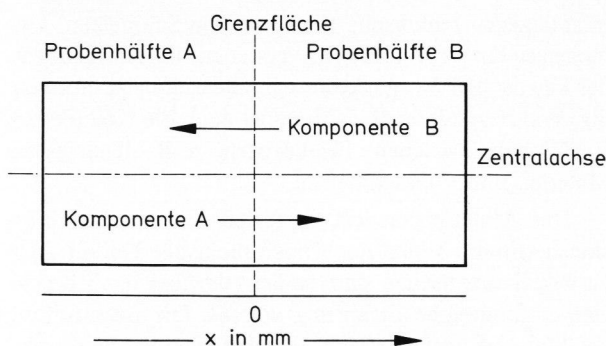


Bild 2. Prinzip der Probenanordnung für die Reaktion zwischen Festkörpern oder Gläsern.

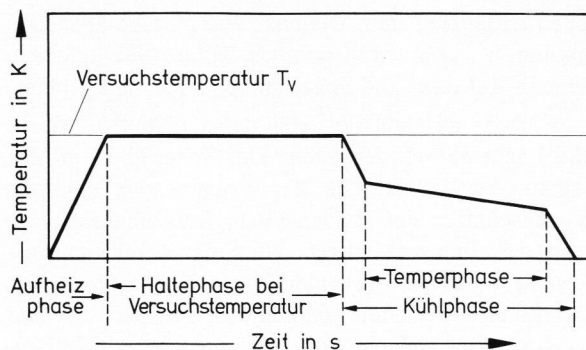


Bild 3. Schema eines Temperatur-Zeit-Programms für eine Festkörperreaktion.

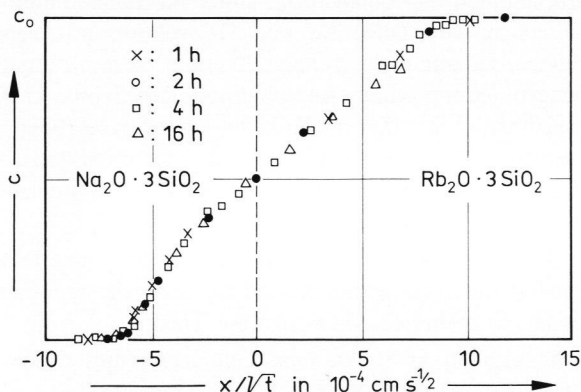


Bild 4. Konzentrationsprofile von Diffusionsexperimenten bei 650 °C nach unterschiedlichen Reaktionszeiten [7].

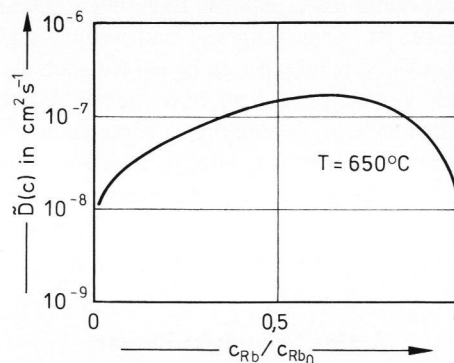


Bild 5. Abhängigkeit des binären chemischen Interdiffusionskoeffizienten von der Konzentration bei der Reaktion von Gläsern der Zusammensetzungen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ und $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$, $T = 650 \text{ °C}$, $t = 2 \text{ h}$.

Wurzel aus der Zeit proportional ist, liefert die Darstellung der Konzentration gegen x/\sqrt{t} ein nützliches Hilfsmittel zur Feststellung der Konsistenz der Experimente (siehe Bild 4). Nach Eliminierung des Zeiteinflusses ergeben sich übereinstimmende Profile.

Die Auswertung der in Bild 4 gezeigten Reaktionsprofile erfolgt unter den aus Bild 2 ersichtlichen Anfangs- und Randbedingungen gemäß [7] nach

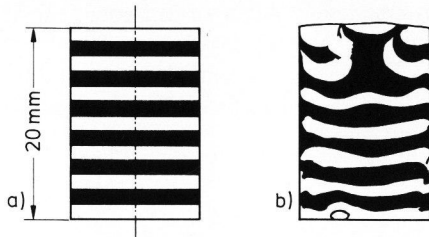
$$\bar{D} = \frac{\left[(1 - Y) \int_{-\infty}^{x(N_2)} Y/\bar{V} dx + Y \int_{x(N_2)}^{\infty} (1 - Y)/\bar{V} dx \right] \bar{V}}{2 t \frac{dY}{dx}}, \quad (1)$$

wobei Y die auf 1 normierte Konzentration darstellt, x die Ortskoordinate, N_2 den Molanteil der Komponente 2, \bar{V} das Molvolumen, t die Reaktionszeit und \bar{D} den binären chemischen Interdiffusionskoeffizienten. Bild 5 zeigt das Ergebnis der numerischen Auswertung der Kurve für eine Zeit von 2 h aus Bild 4 gemäß Gleichung (1). Aus dem Ergebnis kann die starke Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{D}_{\text{Na, Rb}}$ im System $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ erkannt werden. Die Form der Kurve weist auf einen ausgeprägten Mischkalieffekt hin.

3.2. Reaktionen im flüssigen Zustand

Experimente der genannten Art sind im System $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ ohne Einfluß von Konvektionsprozessen selbst in Platinkapillaren von etwa 4 mm Durchmesser nur bis etwa 1000 °C möglich [8], bei noch höheren Temperaturen oder bei größeren Probenabmessungen treten die in den Bildern 6a und b dargestellten Störungen auf. Aus derartigen Reaktionsprozessen lassen sich dann keine konsistenten \bar{D} -Werte mehr erhalten.

Will man die Reaktionsprozesse in reiner Form bei noch höheren Temperaturen studieren, ist man auf das Arbeiten im Weltraum im Zustand stark verminderter Schwerkraft angewiesen. Die Bilder 7a bis c zeigen, daß die einfachste denkbare Experimentanordnung, wie sie für Weltraumexperimente gewählt werden könnte, ungünstig ist. Dazu werden die beiden Gläser mit ihren gut vorbereiteten Oberflächen bei Raumtemperatur kontaktiert (Bild 7a) und auf Versuchstemperatur gebracht. Im Zustand stark verminderter Schwerkraft ist die Grenzfläche zwischen den beiden Schmelzen nun aber nicht länger eine ebene Fläche, durch die die Reaktionsprozesse ablaufen können, vielmehr stellt sich unter dem Einfluß der bei verminderter Schwerkraft vergleichsweise großen Grenzflächen- und Oberflächenkräfte eine gekrümmte Grenzfläche ein (Bild 7b), die für nichtmischbare Flüssig-



Bilder 6a und b. „Zebra-Probeprobe“ zum Nachweis von Konvektionsprozessen, Zentralschnitt längs der Zylinderachse; a) vor dem Aufheizen wurden Glasproben (jeweils eine Normalprobe und eine mit CoO angefärbte Probe abwechselnd) kontaktiert und leicht aneinandergeschmolzen, b) nach dem raschen Aufheizen auf 1000 °C.

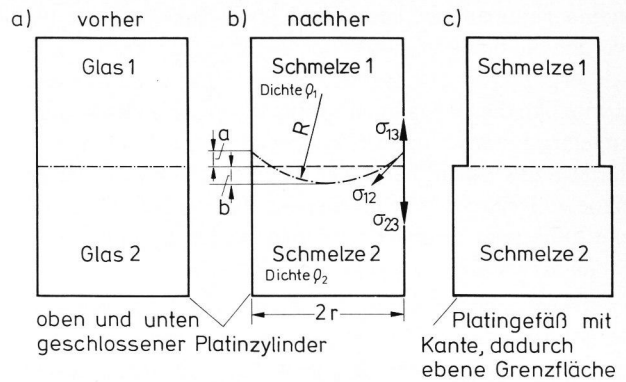
keiten eine Kugelkalotte darstellt [9]. Die Form dieser Grenzfläche wird mit einer Geschwindigkeitsfunktion folgender Art eingestellt [9]:

$$v(r, t) = \frac{r}{\ln \frac{r}{k}} \cdot r_z \frac{(\sigma_{13} - \sigma_{23})}{\varepsilon \cdot \eta \cdot l} \exp\left(-\frac{4 \sigma_{12} \cdot t}{\varepsilon \cdot \eta \cdot l}\right), \quad (2)$$

wobei v = Geschwindigkeit für die Einstellung der Grenzfläche, r_z = Radius des Zylinders, r = laufender Radius, $k = 0,7 \cdot r_z$, ε = ein Faktor von etwa 3, η = dynamische Viskosität, l = Zylinderlänge, σ_{ik} = Grenzflächenspannungen und t = Zeit. Das Einsetzen realistischer Schätzwerte führt zu den in Tabelle 2 aufgelisteten Größen für $t_{0,5}$ als der „Halbwertzeit“ für die Verformung der Grenzfläche. Tabelle 3 zeigt Berechnungen auf der Grundlage von $\eta = 500$ dPa s, $\sigma_{12} = 10$ mN/m, $l = 25$ mm und $r_z = 10$ mm. In der ersten Spalte steht der Kontaktwinkel der Grenzfläche im stabilen Endzustand, in der zweiten die dazugehörige Differenz der Grenzflächenspannungen beider Schmelzen, in der dritten die Randhöhe a (größte Abweichung von der ursprünglichen Grenzfläche gemäß Bild 7b) und in der letzten Spalte die nach Gleichung (2) berechnete Anfangsgeschwindigkeit. Diese Abschätzungen führen zu folgenden Feststellungen:

- a) Selbst für hohe Viskositäten (z. B. 1000 dPa s) und kleine Grenzflächenspannungen (z. B. $\sigma_{12} = 1$ mN/m) hat nach Zeiten, die in der Größenordnung der Versuchszeiten für die Reaktionen liegen (z. B. 20 min), schon eine merkliche Verbiegung der ursprünglichen Grenzfläche stattgefunden.
- b) Das Ausmaß der Verbiegung liegt in der Größenordnung der Stärke der Reaktionsfront.
- c) Diese Experimentanordnung ist wenig günstig, da sich die beiden Prozesse der Reaktion und der Einstellung der Grenzfläche in nur schwer trennbarer Weise überlagern.

Gesucht wird also eine Experimentanordnung, die für die ganze Dauer des Reaktionsprozesses eine ebene Grenzfläche gewährleistet. Neben den genannten Vorteilen besteht dabei außerdem noch der spezielle Vorteil, daß



Bilder 7a bis c. Zylinderanordnungen für Experimente im Weltraum; a) Zylinder gleicher Durchmesser, vor dem Versuch bei Normaltemperatur, b) Zylinder gleicher Durchmesser, bei hoher Temperatur, c) Stufenzylinderanordnung für Erhalt einer ebenen Grenzfläche zwischen den Glasschmelzen.

Tabelle 2. Halbwertzeit $t_{0,5}$ der Verformung der Grenzfläche in Abhängigkeit von Viskosität η und der Grenzflächenspannung σ_{12} der Schmelzen

σ_{12} in mNm ⁻¹	η in dPa s		
	100	500	1000
	Halbwertzeit $t_{0,5}$ in s		
1	130	650	1300
5	26	130	260
10	13	65	130
20	6,5	33	65

Tabelle 3. Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel α , Differenz der Grenzflächenspannungen $\sigma_{13} - \sigma_{23}$ (Behälterwand/Schmelzen), maximaler Auslenkung a und Anfangsgeschwindigkeit $v(t=0)$ (siehe Bild 7b)

α	$\sigma_{13} - \sigma_{23}$ in mNm ⁻¹	a in mm	$v(t=0)$ in 10 ⁻³ mm/s
85°	0,87	0,22	2,33
80°	1,74	0,43	4,63
75°	2,59	0,65	6,90
70°	3,42	0,86	9,12

dann der Diffusionsprozeß eindimensional beschreibbar und auswertbar ist.

Wie eingehende Begleituntersuchungen [9] zeigten, gibt es mehrere realisierbare Möglichkeiten für die Aufrechterhaltung einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei Glasschmelzen, z. B. Hohlkugel- oder Kegelstumpf-Anordnungen. Die wohl einfachste Anordnung, die Stufen-

zylinderanordnung, ist in Bild 7c zu sehen. Auch hier werden die beiden Glasproben – wie beschrieben – kontaktiert, allerdings hat das Platingefäß in der Mitte eine Kante. An dieser Kante, die mikroskopisch gesehen halbkugelig ausgebildet ist, kann sich im Zustand verminderter Schwerkraft bei hohen Temperaturen stets der geeignete Grenzwinkel einstellen, so daß sich die Grenzfläche minimaler Energie zwischen beiden Schmelzen als ebene Kreisfläche zwangsläufig einstellt.

Die einzige Bedingung für die stabilisierende Wirkung der Stufe ist, daß die Grenzflächenenergie der Schmelze 1 (im dünneren Zylinderteil) gegen Platin kleiner ist, als die der Schmelze 2 gegen Platin. Im umgekehrten Falle würde die Trennlinie in den dünneren Zylinderteil rutschen, und es würde sich ein in den dickeren Teil gewölbter unerwünschter Meniskus ausbilden. Die Bedingung ist erfüllt, wenn man als Schmelze 1 die Rubidiumsilicatschmelze wählt, da deren Grenzflächenenergie gegen Platin kleiner ist als die der Na₂O-haltigen Schmelze, siehe auch Abschnitt 4.

4. Notwendige Begleituntersuchungen

Neben den bereits erwähnten Überlegungen zu Flüssigkeitskonfigurationen und daraus resultierenden Experimentanordnungen bei $g \cong 0$ ist für eine optimale Vorbereitung die Kenntnis folgender Stoffdaten im Gesamtsystem (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂ in einem Temperaturintervall von 1000 bis 1400 °C notwendig:

- a) Oberflächenspannungen $\sigma_i(T)$,
- b) Grenzflächenspannungen $\sigma_{ik}(T)$ der Schmelzen gegeneinander und zwischen Schmelzen und Behälterwand,
- c) Dichten $\rho_i(T)$,
- d) Viskositäten $\eta_i(T)$ und
- e) thermische Ausdehnungskoeffizienten $\beta_i(T)$.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [10] wurden für elf Schmelzzusammensetzungen des Mischalkalisystems (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂ die $\sigma_i(T)$ -, die $\rho_i(T)$ - und die

Tabelle 4. Viskositätswerte für das quasibinäre System Na₂O · 3 SiO₂-Rb₂O · 3 SiO₂, ausgewertet nach Gleichung (3)

Glas-schmelze Nr.	$\frac{c_{Rb}}{c_{Rb_0}}$	T_g in °C	Glaskonstanten der VFT-Gleichung		
			A	B in °C	C in °C
1	0,0	470	-0,987	3523,9	213,0
9	0,1	451	-1,192	3863,4	151,3
10	0,2	443	-1,731	4915,9	38,5
11	0,3	440	-1,590	4619,5	72,0
12	0,4	436	-0,590	3353,1	148,9
3	0,5	437	-2,083	5240,6	26,0
13	0,6	457	-1,337	4340,7	92,8
14	0,7	458	-0,730	3638,3	144,7
5	0,8	471	-2,008	5420,9	49,2
7	0,9	478	-2,429	6287,9	11,4
8	1,0	518	-0,192	2369,0	427,2

$\beta_i(T)$ -Werte mitgeteilt. Auch zu den noch fehlenden Eigenschaftswerten wurden inzwischen Untersuchungen ausgeführt. Tabelle 4 gibt die mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters gemessenen und gemäß der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung

$$\log \eta = A + \frac{B}{\vartheta - C} \tag{3}$$

ausgewerteten Viskositätswerte im genannten System wieder [11], wobei ϑ = Temperaturen in °C und A, B, C (B und C in °C) Konstanten sind. Bild 8 zeigt den Verlauf von $\log \eta$ in Abhängigkeit von der Konzentration im System (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂ für die drei Temperaturen 800, 900 und 1000 °C. Aus dem nichtlinearen Verlauf ist deutlich der auch noch in den Schmelzen vorhandene Mischalkaliefekt zu erkennen.

Zur Beurteilung der Grenzflächeneffekte bei Anordnung zweier Schmelzen in einem Behälter ist die Kenntnis der Grenzflächenspannungen (Bild 9) zwischen den Schmelzen und zwischen dem Festkörper und den Schmelzen erforderlich. Diese Grenzflächenspannungen sind nur über Kontaktwinkel- und Oberflächenspannungsmessungen zugänglich. Das Kapillaritätsgesetz

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \tag{4}$$

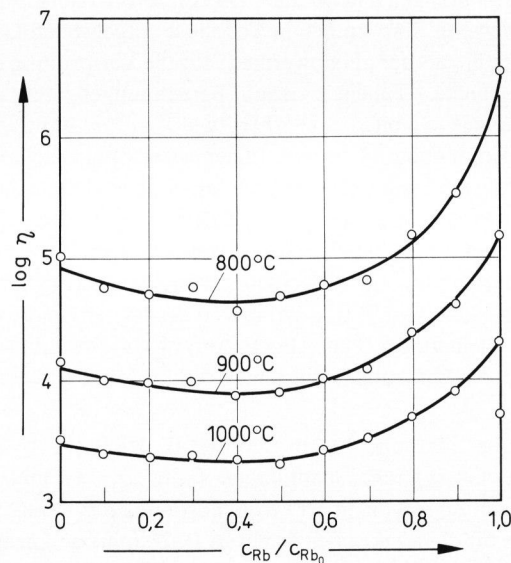


Bild 8. Verlauf der Viskositäten im Mischalkalisystem (Na₂O + Rb₂O) · 3 SiO₂ für die drei Temperaturen 800, 900 und 1000 °C [11].

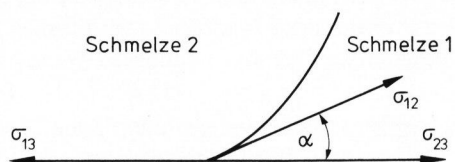


Bild 9. Grenzflächenspannungen σ_{ik} und Benetzungswinkel α beim Kontakt zweier Glasschmelzen in einem Behälter.

beschreibt den Zusammenhang. Die Oberflächenspannungen sind aus [10] bekannt, so daß zur Ergänzung des Problemkreises noch die Untersuchung des Benetzungsverhaltens der verwendeten Schmelzen aussteht.

Es wurden zwar schon in einem Erhitzungsmikroskop Beobachtungen der sich ausbildenden Randwinkel durchgeführt, die aber noch keine zuverlässigen quantitativen Werte geliefert haben. Jedoch konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß die Rb_2O -haltige Schmelze einen viel kleineren Kontaktwinkel gegen Platin aufweist als die Natriumsilicatschmelze, d. h. die Rb_2O -haltige Schmelze benetzt wesentlich besser. Aus dieser Tatsache und den bekannten Werten der Oberflächenspannungen der Glasschmelzen sowie des festen Platins kann der Schluß gezogen werden, daß die Grenzflächenspannung der Rb_2O -haltigen Schmelze kleiner ist als die Grenzflächenspannung der Na_2O -haltigen Schmelze gegen Platin.

Diese Folgerung wurde durch folgenden Versuch untermauert: In einem Platinrohr wurden beide Gläser kontaktiert und auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Nach erfolgter Ausbildung der Kalotte und Abkühlung der Probe wurde der Dreiphasenwinkel zwischen den beiden Schmelzen und Platin aus Elementverteilungsbildern ermittelt, die mit Hilfe von Rückstreuelektronen am Elektronenrastermikroskop aufgenommen wurden. Die rautierte Fläche in Bild 10 kennzeichnet den Platinmantel, die natriumreiche Seite der Reaktionsschicht ist punktiert dargestellt.

Bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ergab sich $\alpha \approx 20^\circ$. Das ist ein kleinerer Wert als zuerst angenommen wurde (siehe Tabelle 3), d. h. die Verbiegung der Grenzfläche auf Grund von Oberflächeneffekten ist ohne Gegenmaßnahmen noch größer bzw. die Verbiegungszeiten sind für die einfache Zylinderanordnung noch kleiner. Dadurch wird einmal mehr die Notwendigkeit der eingebauten Stufe unterstrichen.

5. Ergebnisse aus dem Raketenexperiment TEXUS I

Im Rahmen des Raketenvorprogramms TEXUS I, das mit dem erfolgreichen Start einer ballistischen Rakete vom Startplatz Kiruna/Schweden im Dezember 1977 ausgeführt wurde, konnte ein Test der für das Spacelabprogramm vorgesehenen Experimentanordnung durchgeführt werden. In Bild 11 ist die Experimentanordnung für die Flugprobe wiedergegeben. Die so eingehüllte und im Vakuum eingeschweißte Probe wurde vor dem Start relativ langsam auf eine Temperatur oberhalb T_g ($550\text{ }^\circ\text{C}$) aufgeheizt. Dadurch wurde die Aufheizphase verkürzt, und es wurde außerdem sichergestellt, daß die Glaszylinder beim Aufheizen nicht durch thermische Spannungen zerstört wurden. Dann wurde die Probe mit maximaler Aufheizrate auf Endtemperatur (nahe $1200\text{ }^\circ\text{C}$) gebracht, dort etwa 100 s gehalten und noch unter Schwerelosigkeit im Heliumstrom auf eine Temperatur um T_g abgeschreckt. Das Temperatur-Zeit-Programm ist in Bild 12 dargestellt, wobei zwischen etwa 90 und 390 s eine Restbeschleunigung von $\approx 10^{-4}\text{ g}$ herrschte. Die Kurve wurde zur Berechnung einer effek-

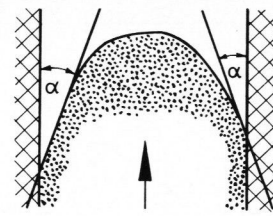


Bild 10. Schema der Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen Glasschmelzen und Platin aus dem Elektronenrückstreubild mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops. Rautierte Fläche: Platinmetall, Na_2O -reiche Seite punktiert, Rb_2O -reiche Seite normal.

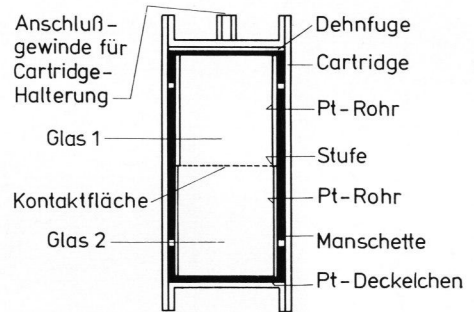


Bild 11. Prinzipskizze der Probenanordnung für den TEXUS-I-Flug.

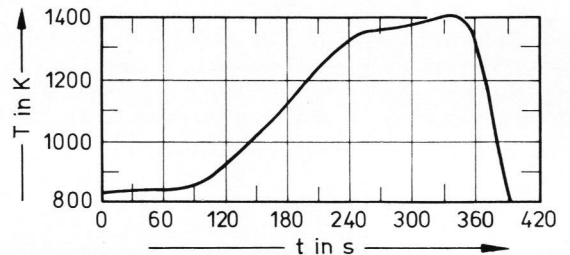
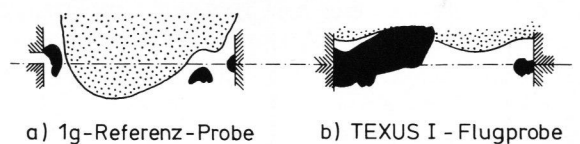


Bild 12. Temperatur-Zeit-Programm für den TEXUS-I-Flug, wobei etwa zwischen 90 und 390 s eine Restbeschleunigung von $\approx 10^{-4}\text{ g}$ bestand.



Bilder 13a und b. Kontaktbereiche von 1-g-Referenzprobe und TEXUS-I-Flugprobe; a) 1-g-Referenzprobe, b) TEXUS-I-Flugprobe.

Schraffierte Fläche: Platinhülle, punktierte Fläche: Na_2O -reiches Glas, normale Fläche: Rb_2O -reiches Glas, dunkle Fläche: Blasen.

tiven Temperatur für die Probenmitte ($1160\text{ }^\circ\text{C}$) und einer effektiven Versuchsdauer (135 s) verwendet [12].

Eine gleichartig vorbereitete Bodenprobe wurde unter gleichen Bedingungen, aber bei 1 g, zu Referenzzwecken verwendet. Die Bilder 13a und b zeigen einen Vergleich der an Schliffen mit Hilfe von Rückstreuelektronen im Rasterelektronenmikroskop untersuchten Kontaktbereiche der Flugprobe und der 1-g-Referenz-

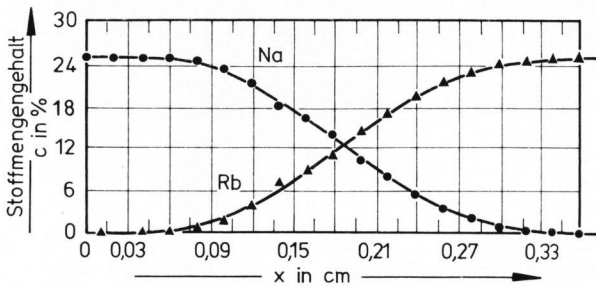


Bild 14. Typisches Längsprofil des Konzentrationsverlaufes, Mikrosondenanalyse der Flugprobe.

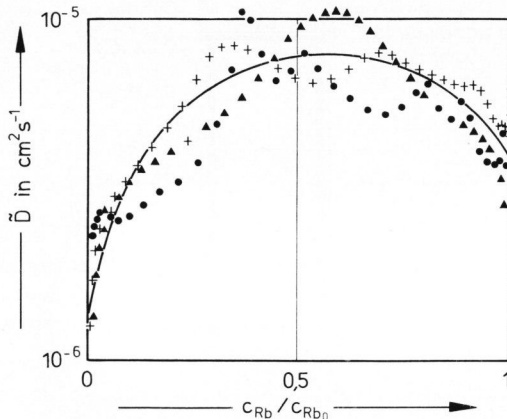


Bild 15. Numerische Auswertung der in Bild 14 dargestellten und ähnlicher Reaktionsprofile gemäß Gleichung (1) für die TEXUS-I-Flugprobe (System $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$), $T = 1160^\circ\text{C}$. \bullet , \blacktriangle , \times : Konzentrationen auf drei verschiedenen Linien parallel zur Probenachse gemessen.

probe. Die natriumreiche Seite ist punktiert, die rubidiumreiche Seite normal dargestellt. Während bei der 1-g-Referenzprobe deutlich eine starke Verkrümmung der Reaktionsfront (Grenzflächeneffekte und Einfluß von Konvektion) zu sehen ist, bildete sich bei der Flugprobe tatsächlich eine im wesentlichen ebene Zwischenschicht aus. Die Abweichungen werden durch (wahrscheinlich durch Einschnüren von Gaseinschlüssen beim Abkühlen verursachte) Blasen bewirkt. Die in Bild 7c schematisch dargestellte Stufenzylinderanordnung hat also die gewünschte ebene Grenzfläche zwischen den Glasschmelzen eingehalten.

Sowohl Flugprobe als auch 1-g-Referenzprobe wurden mit der Elektronenstrahlmikrosonde analysiert. Dabei wurden sowohl Längs- als auch Querprofile für die Natrium- bzw. Rubidiumkonzentrationen erhalten. Während bei der 1-g-Referenzprobe eindeutig Konvektionseinflüsse feststellbar waren, ergaben sich bei der Flugprobe Konzentrationsprofile, die auf ungestörten Ionenaustausch zwischen Na^+ und Rb^+ durch die Grenzfläche der Schmelzen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ und $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ hinweisen. Ein Beispiel für ein Längsprofil zeigt Bild 14. Dieses Profil läßt sich ebenfalls nach Gleichung (1) auswerten, das Ergebnis dieser und ähnlicher Auswertungen ist in Bild 15 dargestellt. Aus der

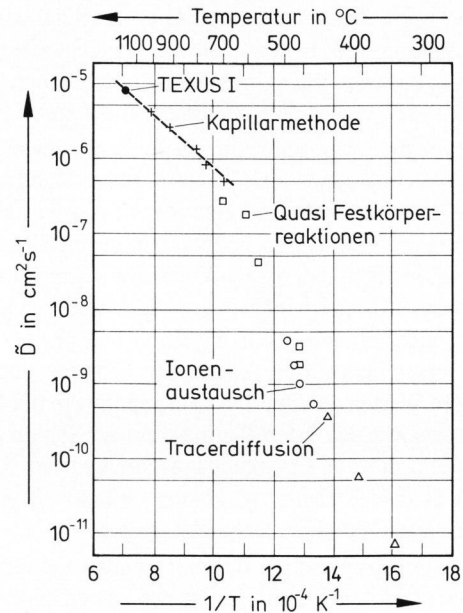


Bild 16. Arrheniusdiagramm des Interdiffusionskoeffizienten \bar{D} als Funktion der Temperatur für eine Zusammensetzung $c_{\text{Rb}}/c_{\text{Rb}_0} = 0,5$ für das System $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$.

Quellen für die verwendeten Werte: TEXUS I: diese Arbeit, Kapillarmethode [8], Quasifestkörperreaktionen [7], Ionenaustausch [13], Tracerdiffusion [14].

Abweichung von der Mittelwertkurve läßt sich die Genauigkeit ersehen, die selbstverständlich wegen der relativ kurzen zur Verfügung stehenden 0-g-Zeit und auch wegen der leichten Grenzflächenverschiebung auf Grund der Blasenbildung noch nicht optimal ist. Prinzipiell ist das Ergebnis dieses Hochtemperaturversuches aber vergleichbar mit Experimenten bei tieferen Temperaturen, siehe auch Bild 5. Man erkennt, daß auch bei höheren Temperaturen noch eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten vorhanden ist, was auf einen ausgeprägten Mischalkaliefekt auch in der Schmelze hinweist.

Bild 16 schließlich zeigt eine Zusammenstellung aller bisher gewonnenen Interdiffusionskoeffizienten des Systems, dargestellt für eine Zusammensetzung mit einem Rubidium-Molenbruch von $\nu_{\text{Rb}} = 0,5$. Man erkennt einerseits, daß über den bisher untersuchten Temperaturbereich von etwa 360 bis 1160°C \bar{D} keineswegs durch eine Arrheniusfunktion darstellbar ist. Zum anderen wird aber auch klar, daß der TEXUS-Versuch einen \bar{D} -Wert liefert, der gut in die Abhängigkeit im Liquidusbereich der Schmelze oberhalb 700°C paßt. Die Auswertung oberhalb 700°C gemäß

$$\bar{D} = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (5)$$

wobei D_0 = Frequenzfaktor und Q = Aktivierungsenergie bedeuten, liefert die charakteristischen Werte $D_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $Q = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$.

6. Schlußbetrachtung

Die bisher ausgeführten Arbeiten weisen aus, daß Versuche im Zustand reduzierter Erdbeschleunigung die Ermittlung sinnvoller Daten gestatten, die anderweitig nicht zugänglich sind. Dies gilt auch unter der Einschränkung des bisher einmaligen Raketenexperimentes. Es ist zu erwarten, daß bei den im Spacelab-Experiment längeren 0-g-Zeiten die Genauigkeiten wesentlich gesteigert werden können. In Verbindung mit den Begleituntersuchungen wird sich dann eine weitgehende Charakterisierung des Hochtemperaturverhaltens im quasibinären System $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 3 \text{SiO}_2$ ergeben.

Wie bereits in Abschnitt 2. erwähnt, will sich das geplante Spacelabprojekt neben den beschriebenen Re-

aktionen zwischen Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzungen auch den Reaktionen zwischen einem Festkörper (Glas bzw. Kristall) und einer Glasschmelze bzw. dem Themenkreis Selbstdiffusion in Glasschmelzen widmen. Die bisher in bezug auf diese Gebiete ausgeführten vorbereitenden Arbeiten bzw. bereits gewonnenen Ergebnisse können [15 bis 17] entnommen werden.

Die Autoren danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn, für finanzielle und der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. (DFVLR), Köln, für organisatorische Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeiten.

7. Literatur

- [1] Forschungsbericht W 76-08: Luft- und Raumfahrt. Weltraumforschung/Weltraumtechnologie. Empfehlungen zur Nutzung des bemannten Weltraumlabor Spacelab für Werkstoffforschung und Verfahrenstechnik. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn. 1976.
- [2] Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt: Status-Seminar Spacelab-Nutzung: Werkstoffforschung und Verfahrenstechnik, Schliersee 1975.
- [3] Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt: Status-Seminar Spacelab-Nutzung: Werkstoffforschung und Verfahrenstechnik, Bad Kissingen 1976.
- [4] Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt: Status-Seminar Spacelab-Nutzung: Werkstoffforschung und Verfahrenstechnik, Meersburg 1977. DGLR-Bericht 78-02.
- [5] Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt: Status-Seminar Spacelab-Nutzung: Werkstoffforschung und Verfahrenstechnik, Tübingen 1978. DGLR-Bericht 79-01.
- [6] Frischat, G. H.: Ionic diffusion in oxide glasses. Bay Village, Ohio (USA), Aedermannsdorf (Schweiz): Trans Tech Publ. 1975. [Ref. Glastechn. Ber. 49 (1976) 76R0345.]
- [7] Daemgen, R. M.: Reaktionen zwischen Silicatgläsern. TU Clausthal, Diss. 1977.
- [8] Herr, K.: Ionenaustauschexperimente mit Glasschmelzen. TU Clausthal, Diss. 1978.
- [9] Beier, W.: Oberflächenspannung von Glasschmelzen im Hinblick auf Weltraumexperimente. TU Clausthal, Dipl.-Arb. 1977.
- [10] Frischat, G. H. und Beier, W.: Oberflächenspannung von $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Glasschmelzen. Glastechn. Ber. 52 (1979) Nr. 5, S. 116–120.
- [11] Schrimpf, C.: Messung der Viskosität im System $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2-\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$. TU Clausthal, Studienarb. 1978.
- [12] Frischat, G. H.; Herr, K. und Barklage-Hilgefort, H.: Reaktionskinetik in Glasschmelzen – Raketenprogramm TEXUS I. Forschungsbericht. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn. 1978.
- [13] Frischat, G. H.; Eichhorn, U.; Kirchmeyer, R. u. a.: Alkaliionenaustausch an Silicatgläsern. Glastechn. Ber. 47 (1974) S. 107–115.
- [14] McVay, G. L. und Day, D. E.: Diffusion and internal friction in Na–Rb silicate glasses. J. Amer. ceram. Soc. 53 (1970) S. 508–513. [Ref. Glastechn. Ber. 45 (1972) R72-0710.]
- [15] Barklage-Hilgefort, H.: Korrosionsversuche im System $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$. TU Clausthal, Diss. 1978.
- [16] Frischat, G. H.; Herr, K.; Barklage-Hilgefort, H. u. a.: Reaktionskinetik in Glasschmelzen. Forschungsbericht. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn. 1977.
- [17] Frischat, G. H.; Herr, K.; Barklage-Hilgefort, H. u. a.: Reaktionskinetik in Glasschmelzen für 1. Spacelabmission. Forschungsbericht. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn. 1979. 80R0001