

Positiver Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls von Gläsern

Von Matthias Coenen, Mainz

(Mitteilung aus den SCHOTT GLASWERKEN, Mainz)

(Eingegangen am 5. April 1983)

Der Temperaturkoeffizient der elastischen Eigenschaften von Gläsern ist von großer Bedeutung für Glasteile als Geber in Regelkreisen zur Kompensation der Wärmedehnung.

Gläser können gegenüber anderen Materialien Vorteile haben, beispielsweise die breite Palette der Zusammensetzungen, elektrische und thermische Isolation, Lichtdurchlässigkeit, Entspiegelbarkeit, Verarbeitbarkeit, Temperaturbeständigkeit, Ho-

mogenität, Einstellbarkeit der mechanischen, elektrischen und magnetischen Verluste, chemische Resistenz, Gasundurchlässigkeit, Verschmelzbarkeit u. a.

Ein positives Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten der elastischen Moduli wird als nicht normal nachgewiesen. Es wird gezeigt, daß die Anomalie aus der Glasstruktur folgt und auf einem Entropieeffekt beruht.

Positive temperature coefficient of the elastic modulus of glasses

The temperature coefficient of the elastic properties of glasses is of great importance for glass components used as transmitters in control circuits, for compensation of thermal expansion.

Glasses can have many advantages over other materials such as the wide range of compositions, electrical and thermal insulation, transparency, lack of reflection, workability, resistance

to temperature, homogeneity, reproducibility of mechanical, electrical and magnetic losses, chemical durability, impermeability to gases, ease of sealing, etc.

A positive sign is not normally found for the temperature coefficient of the elastic moduli of glasses. It is shown that the anomaly is a consequence of the glass structure and depends on an entropy effect.

Coefficient de température positif du module d'élasticité des verres

Le coefficient de température des propriétés élastiques des verres est d'une grande importance pour les pièces en verre qui servent de compensateurs de la dilatation thermique dans les circuits de régulation.

Les verres peuvent avoir des avantages sur les autres matériaux, à savoir: le grand éventail des compositions, l'isolation thermique et électrique, la transparence, la possibilité de subir un

traitement antireflet, la possibilité d'être transformés, la stabilité thermique, l'homogénéité, les pertes mécaniques, électriques et magnétiques qui peuvent être réglées, la durabilité chimique, l'imperméabilité aux gaz, la fusibilité, etc.

On démontre qu'il n'est pas normal que le coefficient de température des modules élastiques soit positif. On montre que cette anomalie résulte de la structure du verre et repose sur un effet d'entropie.

1. Einleitung

1.1. Definitionen

Die elastischen Eigenschaften eines makroskopisch isotropen Körpers können mit zwei Konstanten beschrieben werden (Tabelle 1). Die Schallgeschwindigkeit v für eine bestimmte Beanspruchungsart i hängt über das spezifische Volumen V mit den Moduli M_i zusammen

$$v_i = \sqrt{M_i V}. \quad (1)$$

1.2. Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturänderungen des Volumens und der elastischen Moduli können berechnet werden unter den Voraussetzungen [1]

- isotropes Gitter,
- Zentralkräfte,
- ungerichtete Bindungen (Van der Waals, metallisch, heteropolar).

Berechnungen der Schwingungen von Gitterbausteinen ergeben dann eine Änderung des Volumens,

wenn die Schwingungen unharmonisch sind. Der thermische Volumenausdehnungskoeffizient α_V ist um so größer, je größer die Anharmonizität ist.

Für die elastischen Moduli ergibt sich eine lineare Abnahme mit der Temperatur.

Bei kubisch-flächenzentrierten Gittern beträgt der Temperaturkoeffizient des Longitudinalmoduls das Dreifache von dem des Schermoduls. Messungen an Aluminium bestätigen die Berechnungen [2].

Auf Oxidgläser können die Ergebnisse nicht übertragen werden, weil die Voraussetzungen a) bis c) nicht erfüllt sind. Oxidgläser bestehen aus einem Sauerstoffnetzwerk, das von den kleinen, hochgeladenen Netzwerkbildnern mit heteropolar-homöopolargemischten Bindungen zum Sauerstoff zusammengehalten wird.

Je größer der Anteil an (gerichteten) homöopolaren Bindungen ist, um so mehr sträubt sich das Netzwerk gegen Scherbewegungen, während es der linearen Verformung weniger Widerstand entgegensetzt. Große, leicht polarisierbare Kationen (Blei, Barium) kompensieren die Wirkung teilweise. Der

Tabelle 1. Elastische Konstanten

	Sym- bol	Di- men- sion	ausgedrückt durch				
			E und/oder G	E und/oder μ	G und/oder μ	E und/oder κ	G und/oder κ
Zugmodul	E	Pa	E	E	$2 G (1+\mu)$	E	$2 G \frac{1+3 \kappa}{1+2 \kappa}$
Schermodul	G	Pa	G	$\frac{E}{2(1+\mu)}$	G	$\frac{E(1+2 \kappa)}{2(1+3 \kappa)}$	G
Kompressions- modul	K	Pa	$\frac{E G}{3(3 G-E)}$	$\frac{E}{3(1-2 \mu)}$	$\frac{2 G(1+\mu)}{3(1-2 \mu)}$	$\frac{E}{3(1+2 \kappa)}$	$2/3 G(1+3 \kappa)$
Longitudinal- modul	L	Pa	$\frac{4 G-E}{3-E/G}$	$E \frac{(1-\mu)}{(1+\mu)(1-2 \mu)}$	$3 G \frac{(1-\mu)}{(1-2 \mu)}$	$E \frac{(1+\kappa)(1+3 \kappa)}{(1+2 \kappa)}$	$3 G(1+\kappa)$
Poisson-Zahl	μ	-	$\frac{E-1}{2 G}$	μ	μ	$\frac{\kappa}{1+2 \kappa}$	$\frac{\kappa}{1+2 \kappa}$
Kirchhoff-Zahl	κ	-	$\frac{E/2 G-1}{3-E/2 G}$	$\frac{\mu}{1-2 \mu}$	$\frac{\mu}{1-2 \mu}$	κ	κ

im Vergleich zum isotropen Körper große Scher- und kleine Elastizitätsmodul bewirkt eine kleine Poisson- und Kirchhoff-Zahl (Tabelle 1). Die kleine Kirchhoff-Zahl hat eine kleine Grüneisen-Zahl γ zur Folge, weil für Gläser gilt [3]

$$\gamma = 1,07 \kappa. \tag{2}$$

Die Grüneisen-Zahl als Maß für die Anharmonizität der Gitterschwingungen ist definiert durch

$$\gamma = \alpha_V K V : c_p. \tag{3}$$

Hierin bedeutet c_p die spezifische Wärme.

Mit der Festlegung, daß der logarithmische Differentialquotient einer Größe i nach der Temperatur mit α_i bezeichnet wird und der Grüneisenregel [4]: $|\alpha_{\alpha_V} = \alpha_{c_p}|$ führt die logarithmische Differenzierung von Gleichung (4) nach der Temperatur zu

$$\alpha_\gamma = \alpha_K + \alpha_V. \tag{4}$$

Eine kleine Größe γ bewirkt also einen großen Wert von α_γ und einen kleinen Wert von α_V (geringe Anharmonizität). Somit kann eine kleine Größe γ einen positiven Temperaturkoeffizienten der elastischen Moduli zur Folge haben im Gegensatz zum elastisch isotropen Gitter.

Eine weitere Erklärung dieses positiven Temperaturkoeffizienten folgt aus thermodynamischen Überlegungen.

Durch die Hauptsätze der Thermodynamik ist die freie Enthalpie G definiert

$$G = U + PV - TS. \tag{5}$$

Es bedeuten $U =$ Energie, $P =$ Druck, $S =$ Entropie. Hieraus folgt

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \tag{6}$$

Der Kompressionsmodul ist

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T + VT \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T; \tag{7}$$

$$dK : dT = -\alpha_V V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T + V(1 + \alpha_V) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T \tag{8}$$

$$\approx -\alpha_V V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T + V \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T.$$

Der erste Term in Gleichung (8), das Energieglied, hat negatives, der zweite Term, das Entropieglied, positives Vorzeichen.

Der Temperaturkoeffizient der elastischen Moduli ist positiv, wenn der thermische Ausdehnungskoeffizient klein ist und das Entropieglied überwiegt. Den Effekt des positiven Temperaturkoeffizienten der elastischen Moduli nennt man deshalb „Entropie-Elastizität“.

2. Überblick über experimentelle und theoretische Arbeiten

2.1. Kautschuk-Elastizität

Wöhlisch [5] hat den positiven Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls und den negativen Ausdehnungskoeffizienten erstmals als Entropieeffekt gedeutet im Zusammenhang mit Untersuchungen am Nackenband des Rindes. Andere Verfasser [6 bis 8] fanden ihn bei Kautschuk und nannten

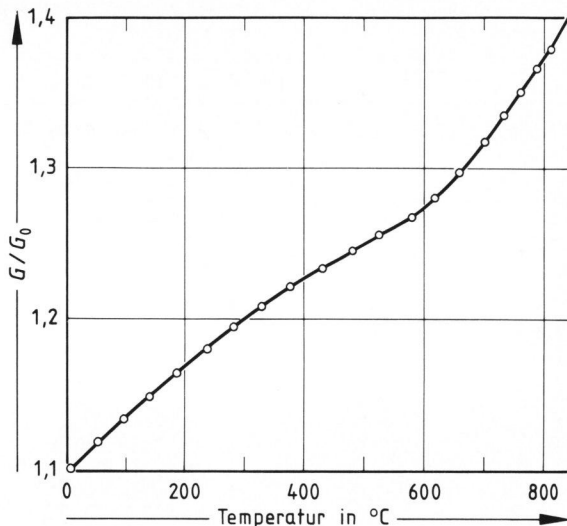


Bild 1. Relativer Torsionsmodul von Kieselglas (Suprasil) bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur.

ihn „Kautschuk-“ oder „Gummi-Elastizität“. Bei diesen Stoffen ist im Idealfall in Gleichung (8)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T = \frac{3R}{V^2}. \quad (9)$$

Jenckel [9 und 10] erkannte den Zusammenhang zwischen der Kautschukelastizität und der „Glasübergangs-“ oder „Transformationstemperatur“. Hiernach wird das Energieglied in Gleichung (8) oberhalb T_g sehr klein. Klein [10] und Heijboer [11] fanden eine Proportionalität des Temperaturkoeffizienten mit dem Vernetzungsgrad. Eucken [12] nennt den Effekt „thermoelastische Elastizität“ und stellt eine Beziehung zur Ordnungs- Unordnungs-Umwandlung fest. In [13] wurde Entropieelastizität für Nickel bei der Curie-Temperatur gefunden.

Bartenev [14 bis 17] fand bei Oxidgläsern einen Entropieanteil der elastischen Moduli oberhalb T_g . Er führte den Effekt auf die Drehung der Si-O-Bindungen zurück. Coenen [18 bis 20] konnte den Befund von Bartenev durch Schwingungsmessungen bei 10 Hz und im Ultraschallgebiet bestätigen und die Vernetzungswirkung von Al_2O_3 zu einem bleihaltigen Silicatglas (Farbfernsehrichter Glas) über die Vergrößerung des positiven Temperaturkoeffizienten der elastischen Moduli nachweisen. Zusatz von Fluor verringerte die Vernetzung.

2.2. Kinkenmodell

Pechhold [21 und 22] hat an kristallinen Paraffinen oberhalb der Umwandlungstemperatur in die hexagonale Phase einen positiven Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls gemessen. Er ging davon aus, daß sich innerhalb der Paraffinkette eine C-C-Bindung drehen kann wie eine Kurbelwelle. Durch die Drehung entsteht ein Knick in der Kette.

In der Seemannssprache wird ein Knick in der Stahltrosse oder ein Spleißknoten im Schiffstau „Kinke“ genannt. Entsprechend spricht man vom „Kinken“-Modell. Durch Kinken können benachbarte Ketten untereinander verbunden, d. h. vernetzt, werden.

Aus dem Kinkenmodell folgt, daß der Temperaturkoeffizient der elastischen Moduli oberhalb einer Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung stets größer ist als unterhalb.¹⁾

2.3. Anwendung auf Quarz

Quarz geht bei 573 °C von der Tieftemperatur- in die Hochtemperaturform über. Der Hochquarz hat einen positiven Temperaturkoeffizienten der elastischen Moduli und einen negativen Ausdehnungskoeffizienten. In [23] wird die Hoch-Tief-Umwandlung als Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung beschrieben (λ -Umwandlung). Als Ursache für die Anomalien oberhalb T_λ wird die Verschiebung der Sauerstoffdeformationsschwingungen mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen gesehen, während die Frequenzen der Valenzschwingungen von Si^{4+} und O^{2-} mit steigender Temperatur kleiner werden [24]. Die anomale Frequenzverschiebung kann als Verdrehen der Si-Si-Bindung verstanden werden. Es erscheint demnach sinnvoll, das Kinkenmodell auch auf die Quarzstruktur zu übertragen.

2.4. Verwischte Quarzstrukturen

Eine Quarzschmelze zeigt Erinnerungen an die Quarzstruktur, wie aus der Dichteanomalie bei 1550 °C hervorgeht [25]. Die Anomalie ist vergleichbar mit dem Dichtemaximum von Wasser bei 4 °C, das aus der Quarzstruktur von Eis hervorging. Es liegt nahe, daß die schnell gekühlte und eingefrorene Quarzschmelze (Kieselglas) Anzeichen einer verwischten Hochquarzstruktur aufweist [23]. Die Hoch-Tief-Umwandlung des Quarzes ist teilweise beim Kieselglas zu erkennen im positiven Temperaturkoeffizienten der elastischen Moduli und einer überlagerten Dispersionsstufe (Bild 1).

Neben SiO_2 -Glas zeigen andere einfache Gläser elastische Anomalien: GeO_2 , BeF_2 , $Zn(PO_3)_2$ [26], während die Anomalien im thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht immer zu beobachten sind.

2.5. Vielkomponentensysteme

Als erster hat Winkelmann [27] eine elastische Anomalie von Vielkomponentengläsern erwähnt. Ausführlichere Messungen wurden von Wandersleb durchgeführt [28], der die Anomalie dem Borgehalt zuschrieb. Auffenberg [29] bestätigte die Bor-Hypo-

¹⁾ Der Übergang von der unterkühlten Schmelze zum glasigen Zustand bei T_g erscheint in vielen Eigenschaften als Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung, obwohl es sich um einen Einfriervorgang handelt.

these und fand einen Zusammenhang zwischen der elastischen Anomalie und der Anomalie im Ausdehnungskoeffizienten.

Inzwischen kennt man viele Gläser mit der elastischen Anomalie [30 bis 38]. Stets kann man aus der Zusammensetzung auf eine verwischte Hochquarzstruktur schließen. Die Schmelzen dieser Gläser weisen ein Dichtemaximum auf oder deuten es an. Ebenso zeigen sie eine Anomalie im Temperaturverlauf der Oberflächenenergie [39]. In einigen Fällen ist dem auf Ordnungs-Unordnungsvorgängen beruhenden Effekt im Glasgerüst ein Dispersions-effekt überlagert (Bilder 2 und 3) [40]. Die Dispersionsstufe in den elastischen Eigenschaften geht auf das Auftauen der Bewegung von Nebenstrukturen zurück (z. B. Platzwechsel von Alkaliionen) und kann gleichfalls als scheinbare Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung angesehen werden.

3. Messungen im elastischen Dispersionsgebiet von Gläsern

3.1. Zusammensetzung

Außer an den in den Bildern 1 bis 3 gezeigten Gläsern wurde das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ vermessen. Das Konzentrationsgebiet wurde in vier Reihen eingeteilt (Bild 4):

1. $\text{Na}_2\text{O} \cdot n_1 \text{SiO}_2$;
 2. $n_2 \text{Na}_2\text{O} \cdot (1 - n_2) \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$;
 3. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot n_3 \text{SiO}_2$;
 4. $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{M}) \cdot 5 \text{SiO}_2$
- mit (M) = MgO, ZnO, SnO, Al_2O_3 .

3.2. Methode

Feingeschliffene Plättchen mit den Abmessungen $(70 \times 4 \times 0,5) \text{ mm}^3$ wurden in einem temperierbaren Torsionspendel eingespannt. Es wurde die Frequenz f der freien Schwingungen als Funktion der Temperatur mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-4} bei etwa 1 Hz gemessen. Der Torsionsmodul G ist proportional dem Quadrat der Frequenz.

Es wurde mit dem auf 0°C bezogenen Wert gerechnet

$$G : G_0 = (f : f_0)^2. \tag{10}$$

Nach dieser Methode waren auch Kieselglas, DURAN 50 und CER-VIT (Bilder 1 bis 3) gemessen worden.

3.3. Auswertung

Man beobachtet eine Abnahme des relativen Torsionsmoduls mit steigender Temperatur. Bei einer Temperatur T_D ist eine mehr oder weniger breit verschmierte Dispersionsstufe zu beobachten (Bild 5). Sie ist verursacht durch das Auftauen der Beweglichkeit der Na^+ -Ionen. Die Dispersionsstemperatur T_D hängt von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und der Relaxationszeit τ ab:

$$G = G^+ \left(1 + \frac{\Delta G}{G} \cdot \frac{(\omega \tau)^2}{1 + (\omega \tau)^2} \right). \tag{11}$$

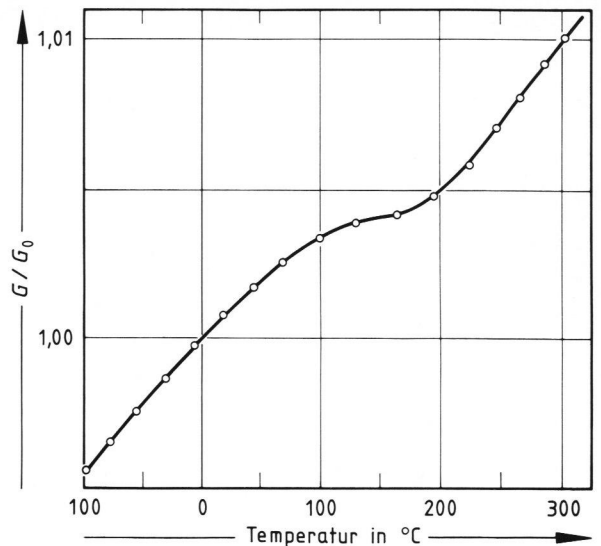


Bild 2. Relativer Torsionsmodul von DURAN bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur.

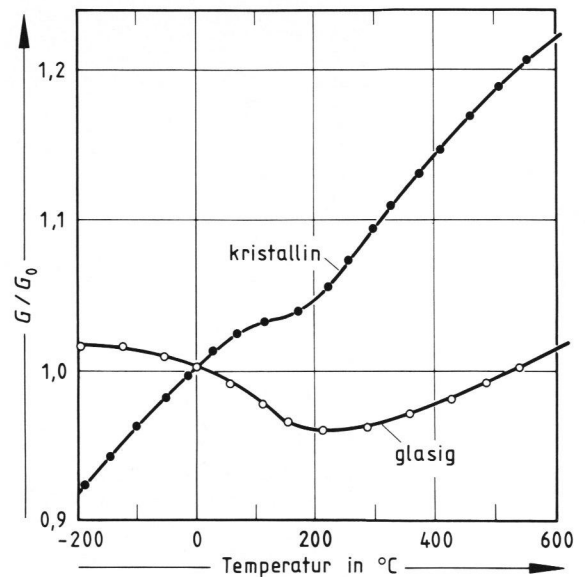


Bild 3. Relativer Torsionsmodul der Glaskeramik CER-VIT bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur.

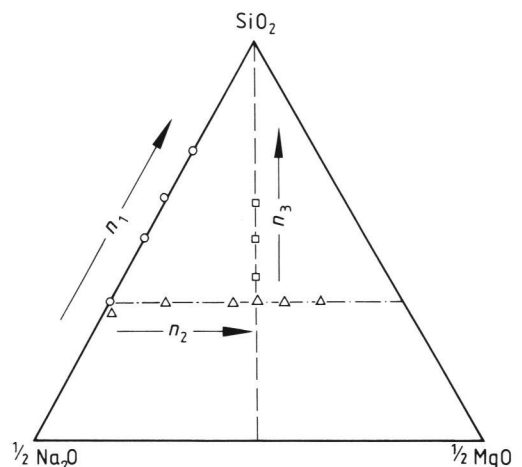


Bild 4. Konzentrationsgebiet des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$.

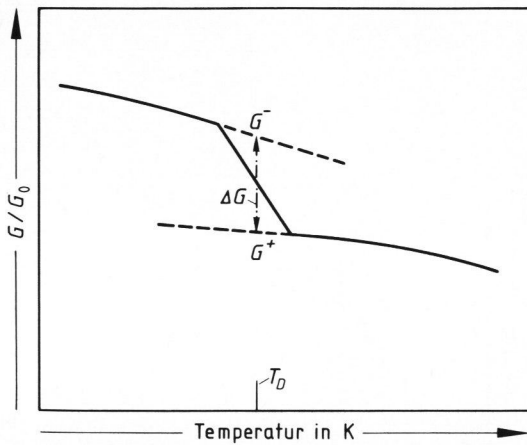


Bild 5. Prinzipskizze einer elastischen Dispersionsstelle.

G^+ ist der Torsionsmodul des Netzwerkes. Im allgemeinen relaxiert auch er. Seine Dispersions-temperatur liegt oberhalb T_D [18 und 20].

Die Relaxationszeit τ ist eine Temperaturfunktion

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{A/RT} \tag{12}$$

Die Dispersions-temperatur ist definiert durch $\omega \tau = 1$. Der relative Temperaturkoeffizient des Moduls ist

$$\alpha_G = \frac{d \ln G}{dT} \tag{13}$$

Der Entropieeffekt macht sich durch eine Erhöhung von α_G oberhalb von T_D (α_G^+) im Vergleich zu Temperaturen unterhalb von T_D (α_G^-) bemerkbar.

Tabelle 2. Kennwerte für die mechanischen Dispersionsstufen der Konzentrationsreihe 1. ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n_1 \text{SiO}_2$)

n_1	$\alpha_G \cdot 10^6$ in K^{-1}		T_D in K	$\Delta G: G^+$	F_α	Γ
	(α_G^-)	(α_G^+)				
2	-390	-250	235	$28,6 \cdot 10^3$	$219 \cdot 10^3$	$32,9 \cdot 10^3$
3	-286	-160	250	$24,8 \cdot 10^3$	$283 \cdot 10^3$	$31,5 \cdot 10^3$
4	-229	-100	261	$20,1 \cdot 10^3$	$392 \cdot 10^3$	$33,7 \cdot 10^3$
6	-150	-30	270	$14,0 \cdot 10^3$	$667 \cdot 10^3$	$32,4 \cdot 10^3$

Tabelle 3. Kennwerte für die mechanischen Dispersionsstufen der Konzentrationsreihe 2. ($n_2 \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-n_2) \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$)

n_2	$\alpha_G \cdot 10^6$ in K^{-1}		T_D in K	$\Delta G: G^+$	F_α	Γ
	(α_G^-)	(α_G^+)				
1	-390	-250	235	$28,6 \cdot 10^3$	$219 \cdot 10^3$	$32,9 \cdot 10^3$
4 : 5	-260	-164	263	$16,0 \cdot 10^3$	$226 \cdot 10^3$	$25,2 \cdot 10^3$
4 : 7	-182	-112	275	$23,0 \cdot 10^3$	$238 \cdot 10^3$	$19,3 \cdot 10^3$
1 : 2	-122	-92	280	$23,0 \cdot 10^3$	$140 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^3$
1 : 3	-102	-78	293	$22,0 \cdot 10^3$	$133 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$

Als Kenngröße für den Entropieeffekt kann gewählt werden [41]

$$F_\alpha = \frac{\alpha_G^+ - \alpha_G^-}{\alpha_G^+ + \alpha_G^-} \tag{14}$$

Eine weitere kennzeichnende Größe ist die dimensionslose Gay-Zahl Γ

$$\Gamma = \Delta \alpha_G \cdot T_D \tag{15}$$

3.4. Ergebnisse

Die Kennwerte für die mechanischen Dispersionsstufen der Konzentrationsreihe 1. sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen:

- a) Mit steigendem SiO_2 -Gehalt steigt die Dispersions-temperatur. Das kennzeichnet eine Abnahme der Na^+ -Beweglichkeit.
- b) Die Relaxationsstufe wird kleiner. Dadurch ist eine geringere Konzentration an beweglichen Na^+ -Ionen gekennzeichnet.
- c) Die Werte α_G werden schwächer negativ. Dadurch ist eine Verfestigung des Gerüsts gekennzeichnet.
- d) Die Werte F_α werden größer. Das deutet eine Zunahme des Entropieeffektes an.
- e) Die Gay-Zahl Γ bleibt konstant. Sie kennzeichnet den Anteil der Mg^{2+} -Ionen in Viererkoordination (s. u.).

Der Ersatz von Na_2O durch MgO (Tabelle 3) beeinflusst die Eigenschaften nicht monoton. Den plausiblen Änderungen wie Verringerung der Alkalikonzentration, erkenntlich im Verlauf der Dispersionsstufe, und Verfestigung des Gerüsts, erkenntlich im Verlauf der α_G -Werte, ist ein entgegengesetzter Effekt überlagert, der bei $n_2 = 1 : 2$ (magmatische Linie) einen Extremwert hat.

Am sinnfälligsten zeigt sich der Überlagerungseffekt in den Werten F_α und Γ . Das Überlagerungsmaximum in F_α zeigt an, daß der Entropieeffekt bei der magmatischen Linie maximal ist. Das überlagerte Maximum in Γ ist offensichtlich ein Indiz dafür, daß Γ ein Maß für den Anteil der Mg^{2+} -Ionen in Viererkoordination ist. Der Verlauf der Dispersions-temperatur und der Dispersionsgröße ist insofern interessant, als trotz der Verringerung der Alkalikonzentration und Verfestigung des Gerüsts der Anteil der beweglichen Na^+ -Ionen auf der magmatischen Linie ein Maximum hat. Dieser Effekt hat Bedeutung für die Entwicklung von Gläsern großer Schlagfestigkeit und guter Ionenaustauschbarkeit.

Die Kennwerte für die mechanischen Dispersionsstufen der Konzentrationsreihe 3. (Tabelle 4) liefern folgende Ergebnisse:

- Bei gleichbleibendem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{MgO}$ werden mit wachsendem SiO_2 -Gehalt

die Dispersionstemperatur geringfügig größer und die Dispersionsstufe ein wenig kleiner. Das deutet auf eine Verringerung der Beweglichkeit und Konzentration der Na⁺-Ionen hin.

– Die Gay-Zahl ist nahezu konstant. Demnach bleibt die Konzentration der Mg²⁺-Ionen in Viererkoordination auf der magmatischen Linie konstant.

– Die Steigungen α_G werden weniger negativ. Das deutet eine Verfestigung des Gerüsts an.

– Der Wert F_α wird größer. Das bedeutet eine Verstärkung des Entropieeinflusses.

In der Konzentrationsreihe 4. wurde MgO durch ZnO, SnO oder Al₂O₃ substituiert. Aus den Messungen (Tabelle 5) ergibt sich:

– Die Substituierung von MgO durch ZnO oder SnO oder Al₂O₃ verfestigt das Gerüst in der angegebenen Reihenfolge, wie aus dem Gang der α_G-Werte hervorgeht.

– Die Dispersionstemperatur wird niedriger. Das bedeutet, daß trotz der Verfestigung des Gerüsts die Beweglichkeit der Na⁺-Ionen größer wird.

– Aus dem Verlauf der Dispersionsstufe folgt, daß die Konzentration der beweglichen Na⁺-Ionen von MgO über ZnO bis SnO abnimmt, das Glas mit Al₂O₃ jedoch einen maximalen Anteil an beweglichen Kationen hat.

– Der Wert F_α nimmt zu. Das bedeutet eine Verstärkung des Entropieeinflusses auf den Torsionsmodul oberhalb T_D. Das Glas mit Al₂O₃ hat einen extrem hohen Wert. Der Wert α_G⁺ ist positiv.

Die Gläser aus Tabelle 6 lassen sich nur schwer miteinander vergleichen. Bei Suprasil ist die Dispersionsstufe eine Auswirkung der Hoch-Tief-Umwandlung von verschmierten quarzähnlichen Strukturen. Bei DURAN ist die Dispersion durch Platzwechselforgänge der Alkaliionen verursacht, ebenso bei CER-VIT. Aus dem Vergleich der F_α-Werte für glasiges und kristallines CER-VIT folgt, daß es sich um Platzwechselforgänge in der glasigen Restphase handelt.

4. Zusammenfassung

Die Zunahme der elastischen Moduli mit steigender Temperatur ist eine Anomalie. Sie kann auftreten

- a) wenn die Grüneisen-Zahl klein oder negativ ist,
- b) wenn der thermische Ausdehnungskoeffizient klein und der Entropiebeitrag zum Temperaturkoeffizienten groß sind,
- c) oberhalb einer elastischen Dispersionsstufe, die auf einer Ordnungs-Unordnungs-(= λ-)Umwandlung beruht.

Gläser, die die Anomalie über einen weiteren Temperaturbereich zeigen, haben verwischte Hochquarzstrukturen (Hochquarz befindet sich oberhalb

einer λ-Umwandlung). Ihre Schmelzen zeigen Anomalien im Temperaturverlauf des spezifischen Volumens und der Oberflächenenergie.

Die Anomalie ist ein Entropieeffekt und deutet eine elastische Anisotropie des Glasgerüsts im Mikrobereich an. Als ihre Kenngrößen werden bei einer λ-Umwandlung die dimensionslosen Zahlen eingeführt:

$$F_\alpha = \frac{\alpha_M^+ - \alpha_M^-}{\alpha_M^+ + \alpha_M^-}$$

$$\Gamma = (\alpha_M^+ - \alpha_M^-) \cdot T_\lambda$$

mit α_M = $\frac{d \ln M}{dT}$, + für T > T_λ und – für T < T_λ;

M = elastischer Modul beliebiger Art, T_λ = „Umwandlungs“-Temperatur in K.

Tabelle 4. Kennwerte für die mechanischen Dispersionsstufen der Konzentrationsreihe 3. (Na₂O · MgO · n₃ SiO₂)

n ₃	α _G · 10 ⁶ in K ⁻¹		T _D in K	ΔG: G ⁺	F _α	Γ
	(α _G ⁻)	(α _G ⁺)				
4	-170	-102	270	25,0 · 10 ³	250 · 10 ³	18,4 · 10 ³
5	-150	-80	285	23,2 · 10 ³	304 · 10 ³	20,0 · 10 ³
6	-122	-47	288	22,4 · 10 ³	444 · 10 ³	21,6 · 10 ³
8	-95	-22	290	20,3 · 10 ³	624 · 10 ³	21,2 · 10 ³

Tabelle 5. Kennwerte für die mechanischen Dispersionsstufen der Konzentrationsreihe 4. (Na₂O · (M) · 5 SiO₂; (M) = MgO, ZnO, SnO, Al₂O₃)

(M)	α _G · 10 ⁶ in K ⁻¹		T _D in K	ΔG: G ⁺	F _α	Γ
	(α _G ⁻)	(α _G ⁺)				
MgO	-150	-80	285	23,2 · 10 ³	304 · 10 ³	20,0 · 10 ³
ZnO	-85	-30	280	11,1 · 10 ³	478 · 10 ³	15,4 · 10 ³
SnO	-60	-10	273	7,0 · 10 ³	714 · 10 ³	13,7 · 10 ³
Al ₂ O ₃	-40	+14	249	37,0 · 10 ³	2 080 · 10 ³	13,4 · 10 ³

Tabelle 6. Kennwerte für die mechanischen Dispersionsstufen von drei Gläsern und einer Glaskeramik (siehe auch Bilder 1 bis 3)

Glas	α _G · 10 ⁶ in K ⁻¹		T _D in K	ΔG: G ⁺	F _α	Γ
	(α _G ⁻)	(α _G ⁺)				
Suprasil	284	468	846	36,40 · 10 ³	245 · 10 ³	156,0 · 10 ³
DURAN	43	56	423	4,79 · 10 ³	131 · 10 ³	5,5 · 10 ³
CER-VIT glasig	-34,7	170,6	373	80,00 · 10 ³	1 510 · 10 ³	76,7 · 10 ³
CER-VIT krist.	380	511	413	49,80 · 10 ³	147 · 10 ³	54,1 · 10 ³

Aus Messungen von Torsionsschwingungen bei etwa 1 Hz an Gläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{MO}-\text{SiO}_2$ folgen die besondere Bedeutung der magmatischen Linie ($\text{Na}_2\text{O}:\text{MO} = 1$) und die Tatsache, daß Magnesium, Zink, Zinn und Aluminium sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkwandler auftreten können. Hieraus ergeben sich wichtige Hin-

weise für die Entwicklung von Gläsern mit besonderen mechanischen Eigenschaften.

Messungen an Suprasil deuten verwischte quarzähnliche Strukturen im Kieselglas an. In Glaskeramiken ist die elastische Dispersion verursacht durch Platzwechselforgänge der Alkaliionen in der glasigen Restphase.

5. Literatur

- [1] Leibfried, G.: Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle. In: Flügge, S. (Hrsg.): Handbuch der Physik. Bd. 7, T. 1: Kristallphysik I. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955. S. 104–323.
- [2] Sutton, P. M.: The variation of the elastic constants of crystalline aluminum with temperature between 63 and 773 °K. *Phys. Rev.* **91** (1953) S. 816–821.
- [3] Coenen, M.: Thermoelastische Effekte von Gläsern und Metallen. *Glastechn. Ber.* **55** (1982) Nr. 5, S. 102–106.
- [4] Grüneisen, E.: Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle. *Ann. Phys.*, 4. Folge, **26** (1908) S. 393–402.
- [5] Wöhlisch, E.: Untersuchungen über elastische, thermodynamische, magnetische und elektrische Eigenschaften tierischer Gewebe. *Verh. phys.-med. Ges. (Würzburg) N.F.*, **51** (1926) S. 53–64.
- [6] Meyer, K.-H.; Susich, G. v. und Valkó, E.: Die elastischen Eigenschaften der organischen Hochpolymeren und ihre kinetische Deutung. *Kolloid-Z.* **59** (1932) S. 208–216.
- [7] Kuhn, W.: Beziehungen zwischen Molekülgröße, statischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe. *Kolloid-Z.* **76** (1936) S. 258–271.
- [8] Guth, E. und Mark, H.: Zur innermolekularen Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen. *I. Mh. Chem.* **65** (1935) S. 93–121.
- [9] Jenckel, E. und Fühles, J.: Über die Geschwindigkeit des Abklingens der Spannung im gedehnten Buna S. Kautschuk als plastisch-elastisches System. II. *J. makromol. Chem.* **1** (1944) S. 203–225.
- [10] Klein, E. und Jenckel, E.: Über die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur bei Hochpolymeren. *Z. Naturforsch.* **7a** (1952) S. 800–807.
- [11] Heijboer, J.: Mechanical properties and molecular structure of organic polymers. In: Prins, J. A. (Hrsg.): *Physics of Non-Crystalline Solids. Proc. Int. Conf., Delft 1964.* Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1965. S. 231–254.
- [12] Eucken, A.: *Lehrbuch der chemischen Physik. Bd. 2, Teil 2.* Leipzig: Akad. Verl.-Ges. Geest & Portig 1944. S. 820, 898 ff.
- [13] Gillod, J.: Le module d'élasticité et l'état structural des verres. *Verres et Réfract.* **2** (1948) S. 26–33. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 177.]
- [14] Bartenev, G. M. und Jeremejewa, A. S.: Aufbau und strukturmechanische Eigenschaften von Gläsern. (Orig. russ.) *Kolloid-Zh.* **21** (1959) S. 249–255.
- [15] Jeremejewa, A. S. und Bartenev, G. M.: Hochelastische Eigenschaften von organischen und anorganischen Gläsern als Funktion ihrer Struktur. (Orig. russ.) *Doklady Akad. Nauk SSSR* (1964) S. 412–422.
- [16] Bartenev, G. M.: *Struktur und mechanische Eigenschaften anorganischer Gläser.* (Orig. russ.) Moskau: Akademie-Verl. 1966. S. 122. (Engl. Übers. Groningen 1970.)
- [17] Bartenev, G. M.: High-elastic properties and structure of inorganic glasses. In: Prins, J. A. (Hrsg.): *Physics of Non-Crystalline Solids. Proc. Int. Conf., Delft 1964.* Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1965. S. 461–468.
- [18] Coenen, M. und Amrhein, E.-M.: Mechanische Relaxation von Silikatgläsern im Temperaturbereich des metastabilen Gleichgewichts. In: *Symposium sur la résistance mécanique du verre.* Florenz 1961. C.r. Charleroi: Union Sci. Cont. du Verre 1961. S. 529–550.
- [19] Coenen, M.: Zusammenhang zwischen Wärmeeindringzahl und Verarbeitbarkeit von Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) S. 84–88.
- [20] Coenen, M. und Hardt, P.: Schallgeschwindigkeit in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **50** (1977) S. 164–168.
- [21] Pechhold, W.; Dollhopf, W. und Engel, A.: Untersuchung der Rotationsumwandlung reiner Paraffine und Paraffinmischungen mit Hilfe des komplexen Schubmoduls. *Acustica* **17** (1966) S. 61–72.
- [22] Pechhold, W.: Molekülbewegung in Polymeren. Teil 1. Konzept einer Festkörperphysik makromolekularer Stoffe. *Kolloid-Z.* **228** (1968) S. 1–38.
- [23] Coenen, M.: Über die Hoch-Tief-Umwandlung von Quarz. *Silic. ind.* **28** (1963) S. 147–156.
- [24] Häfele, H.-G.: Einfluß struktureller Veränderungen auf das Spektrum des Quarzes im Ultrarot und im kurzwelligen UV. Vortrag auf: Physikertagung, Wiesbaden 1960.
- [25] Brückner, R.: Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehung zur Struktur der Gläser. Teil II: Mechanische und optische Eigenschaften als Funktion der thermischen Vorgeschichte. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 459–475.
- [26] Vukcevic, M. R.: A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica. *J. Non-Crystalline Solids* **11** (1972) S. 25–63. [Ref. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) 74R1362.]
- [27] Winkelmann, A.: Über die Elastizitätskoeffizienten verschiedener zusammengesetzter Gläser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. *Ann. Phys. (N.F.)* **61** (1897) S. 105–141.
- [28] Wandersleb, E.: Über die anomale Änderung des longitudinalen Elastizitätsmoduls einiger Gläser mit der Temperatur und über den Einfluß gewisser Schwingungen auf den Elastizitätsmodul nach vorausgegangenen Erwärmungen. *Ann. Phys.*, 4. Folge, **8** (1902) S. 367–371.
- [29] Auffenberg, H.: Über die Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur beim Quarz und einigen Gläsern mit anomal sich änderndem Elastizitätsmodul. *Univ. Jena, Phil. Fak., Diss.* 1905.
- [30] Spinner, S.: Elastic moduli of glasses at elevated temperatures by a dynamic method. *J. Amer. ceram. Soc.* **39** (1956) S. 113–118. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 97.]
- [31] Postnikov, V. S.; Balashov, Y. S.; Chernishov, A. V. u. a.: Temperature dependence of the shear modulus and attenuation of ultrasound in silicate glasses. *Inorg. Mater.* **7** (1971) S. 425–428. [Ref. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) 73R0224.]
- [32] Bozhko, Y. A. und Ratobyl'skaya, V. A.: Entropieeinfluß auf die Elastizität von Gläsern unterhalb der Glasübergangstemperatur. (Orig. russ.) *Fiz. Khim. Stekla* **2** (1976) S. 323–327. [Ref. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) 79R0005.]
- [33] Bokin, P. Y.; Yuritsyn, N. S.; Stepanov, E. N. u. a.: Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Natrium-Borosilicatgläsern. (Orig. russ.) *Fiz. Khim. Stekla* **2** (1976) S. 327–330. [Ref. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) 79R0040.]
- [34] Gladkov, A. V.: Einfluß des Siliciums auf die Schallgeschwindigkeit von Gläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. (Orig. russ.) *Zh. fiz. Khim.* **31** (1957) S. 1002.

- [35] Stevens, H. J. jr.: Temperature and compositional variations of the longitudinal and transverse elastic wave velocities in silicate glasses. *J. Non-Crystalline Solids* **38 & 39** (1980) S. 487–492.
- [36] Duchateau, J.; Georgeon, C. und Schneegans, M.: Etude des caractéristiques de propagation des ultra-sons dans les milieux vitreux. Application aux mesures de quelques propriétés physiques des verres. In: IX^e Congrès Int. du Verre, Versailles 1971. Paris: Inst. du Verre 1971. S. 573–594.
- [37] Marx, J. W. und Sivertsen, J. M.: Temperature dependence of the elastic moduli and internal friction of silica and glass. *J. appl. Phys.* **24** (1953) S. 81–87. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 469.]
- [38] Wießner, W.: Über die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten von sechs Jenaer optischen Gläsern bei dynamischer Anregung mit einer Frequenz von 3 MHz. *Z. phys. Chem.* **220** (1962) S. 210–230. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 343.]
- [39] Coenen, M.; Schüller, K.-H. und Sendlbeck, H.: Der Einfluß von Spuren von Schwefel auf die Heißverarbeitung von Glas. Beitrag z. Postersession auf dem XIII. Int. Glaskongreß, Hamburg 1983.
- [40] White, P. L.: Elastic properties of a zero expansion glass-ceramic. In: VII^e Congrès Int. du Verre, Brüssel 1965. II./356. S. 1–3.
- [41] Coenen, M.: Entropieelastizität von Silicatgläsern. Vortrag auf: Fest-Kolloquium Prof. Rehage. Clausthal-Zellerfeld 1980. 83R0954