

## Sprung im Ausdehnungskoeffizienten und Leerstellenkonzentration bei $T_g$ von glasigen Systemen

Von Matthias Coenen, Mainz

(Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 11. Januar 1977)

Mit der indirekten archimedischen Methode wurde das spezifische Volumen mehrerer Gläser unterhalb und oberhalb  $T_g$  gemessen. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird als die Temperatur angesehen, bei der die elastischen Bindungen brechen und Leerstellen entstehen können. Es besteht eine einleuchtende Beziehung zwischen dem Produkt  $\alpha_g \cdot T_g$  und den elastischen Konstanten bei  $T_g$ . Die Leerstellen bewirken einen Sprung im Ausdehnungskoeffizienten bei  $T_g$  und eine Zunahme des elastischen Potentials der Schmelze. Über die elastischen Konstanten hängt  $\Delta\alpha \cdot T_g$  mit der Größe  $\alpha_g \cdot T_g$

zusammen. Die Leerstellenbildung wird als Reaktion 1. Ordnung beschrieben. Mit einer einfachen Beziehung kann die Leerstellenkonzentration  $\bar{x}_L$  bei  $T_g$  aus  $\Delta\alpha \cdot T_g$  berechnet werden. Wenn man die Aktivierungsenergie der Leerstellenbildung auf das Tom (= kg-Atom) bezieht, ist sie identisch mit der inneren Verdampfungswärme, die proportional der atomaren Oberflächenenergie ist. Die Größen  $\Delta\alpha \cdot T_g$  bzw.  $\bar{x}_L$  hängen nicht allein von den elastischen Konstanten bzw.  $\alpha_g \cdot T_g$  ab, sondern auch von der Struktur der Schmelze.

### The increase in the coefficient of thermal expansion and the free volume concentration at $T_g$ of vitreous systems

The indirect Archimedes method has been used to measure the densities of numerous glasses above and below  $T_g$ . The transformation temperature,  $T_g$ , can be considered to be the temperature at which elastic bonds can be broken and free-volume created. There is an interesting relation between the product  $\alpha_g \cdot T_g$  and the elastic constants at  $T_g$ . The creation of free volume causes an increase in the expansion coefficient at  $T_g$  and an increase in the elastic potential of the melt. The elastic constants are related to

$\Delta\alpha \cdot T_g$  and to the magnitude of  $\alpha_g \cdot T_g$ . Formation of free volume can be treated as a first order reaction and the free volume concentration  $\bar{x}_L$  at  $T_g$  can be calculated from  $\Delta\alpha \cdot T_g$  using a simple equation. If the activation energy of forming free volume is related to Tom (= kg-atom), it is identical to the heat of evaporation which is proportional to the atomic surface energy. The parameters  $\Delta\alpha \cdot T_g$  and  $\bar{x}_L$  depend not only on the elastic constants and  $\alpha_g \cdot T_g$  but also on the structure of the melt.

### Variation brusque du coefficient de dilatation et concentration de lacunes à la température de transformation des systèmes vitreux

Par la méthode indirecte d'Archimède, on mesure le volume spécifique de plusieurs verres de part et d'autre de la température de transformation. Celle-ci est considérée comme étant la température à laquelle les liaisons élastiques se rompent et des lacunes peuvent apparaître. Il existe une relation évidente entre le produit  $\alpha_g \cdot T_g$  et les constantes élastiques à la température  $T_g$ . Les lacunes entraînent une variation brusque du coefficient de dilatation à  $T_g$  et un accroissement du potentiel élastique de la fonte. Par l'intermédiaire des constantes élastiques,  $\Delta\alpha \cdot T_g$  est lié à la grandeur

$\alpha_g \cdot T_g$ . La formation de lacunes est décrite comme une réaction du 1er ordre. A l'aide d'une relation simple, on peut calculer la concentration de lacunes  $\bar{x}_L$  à  $T_g$  à partir de  $\Delta\alpha \cdot T_g$ . Si l'on met l'énergie d'activation correspondant à la formation de lacunes en relation avec le Tom (= kg-atom), elle est identique à la chaleur interne de vaporisation, qui est elle-même proportionnelle à l'énergie atomique superficielle. Les grandeurs  $\Delta\alpha \cdot T_g$  et  $\bar{x}_L$  ne dépendent pas seulement des constantes élastiques et de  $\alpha_g \cdot T_g$ , mais aussi de la structure de la fonte.

### 1. Theorie

Gläser dehnen sich mit steigender Temperatur nahezu geradlinig aus. Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_g$  ist ungefähr gleich dem der Kristalle gleicher Zusammensetzung. Er ist verursacht durch die Anharmonizität der Gitterschwingungen der Atome (oder Ionen), deren Amplituden mit steigender Temperatur zunehmen. Oberhalb einer Temperatur  $T_g$ <sup>1)</sup> werden die Abstände so groß, daß die elastischen Kräfte nicht mehr wirken. Bei großen Ausdehnungskoeffizienten ist die Temperatur, bei der die elastischen Kräfte brechen, früher erreicht. Das Produkt  $\alpha_g \cdot T_g$  muß demnach den durch die räumliche Ausdehnung verursachten Term der kritischen elastischen Kräfte kennzeichnen. Die elastischen Kräfte sind eine Funktion der Lamé-Konstanten  $G$  und  $\lambda = G \cdot \frac{2\mu}{1-2\mu}$  ( $G$  = Schermodul,  $\mu$  = Poissonsche Quer-

kontraktionszahl). Nach [1] ist die Komponente  $P$  des Spannungstensors für eine Raumrichtung  $i$  bei der Auslenkung  $e$

$$P_i = G \left( e_i + \frac{\lambda}{3G} \sum e_{ij} \right). \quad (1)$$

Für den kritischen Spannungsteil bei  $T_g$  muß nach den obigen Überlegungen gelten:

$$\alpha_g \cdot T_g \sim \lambda/3 G = \frac{2\mu}{3(1-2\mu)}. \quad (2)$$

Wenn die elastischen Bindungen gebrochen sind, können die Atome oder Ionen von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz wechseln. Sie hinterlassen Leerstellen. Deren Konzentration  $x_L$  und das atomare Leerstellenvolumen  $V_L$  wachsen mit steigender Temperatur gemäß Gleichung (3) [2], wenn sich die Leerstellen nicht beeinflussen:

$$\begin{aligned} x_L &= e^{-L/RT}, \\ V_L &= V_0 \cdot x_L, \\ V_0 &= V_a - V_L. \end{aligned} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Die Temperatur  $T_g$  ist die „Glasübergangs“- oder „Transformations“-Temperatur. Sie ist die Grenze zwischen dem glasigen Zustand und dem Zustand der unterkühlten Schmelze.

Hierbei bedeuten:  $L$  = atomare Aktivierungsenergie,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $V_0$  = leerstellenfreies Volumen,  $V_a$  = Atomvolumen.

Die Leerstellen vermehren das elastische Potential der unterkühlten Schmelze und vergrößern den Ausdehnungskoeffizienten um  $\Delta\alpha$ , den man „Platzwechselanteil“ [3], „Konfigurationsanteil“ [2] oder „Leerstellenanteil“ [4] nennt. Der kubische Ausdehnungskoeffizient der Schmelze ist:  $\alpha_s = \alpha_g + \Delta\alpha$ .

Es folgt aus Gleichung (3) für den Sprung im Ausdehnungskoeffizienten bei  $T_g$ :

$$\Delta\alpha = \frac{1}{V_a} \left( \frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_p = \frac{V_0}{V_a} \frac{\partial}{\partial T} e^{-L/RT} = -\frac{1}{T} \frac{x_L \cdot \ln x_L}{1 + x_L} \quad (4)$$

Die Leerstellenkonzentration  $x_L$  bestimmt als Funktion der Temperatur viele Eigenschaften der Schmelze, so auch die Viskosität [5] und elektrische Leitfähigkeit [6].

Die Leerstellenkonzentration  $\bar{x}_L$  bei  $T_g$  beeinflusst die Eigenschaften der Gläser. Sie kann nach der aus Gleichung (4) abgeleiteten Gleichung (5) berechnet werden

$$\Delta\alpha \cdot T_g = -\frac{\bar{x}_L \cdot \ln \bar{x}_L}{1 + \bar{x}_L} \quad (5)$$

Hiernach ist  $\bar{x}_L$  bei  $T_g$  allein eine Funktion der dimensionslosen Größe  $\Delta\alpha \cdot T_g$  ebenso wie in anderen Arbeiten [4 und 5]. Nach [4 und 7] sollen die Größen  $\Delta\alpha \cdot T_g$  und  $\bar{x}_L$  für alle Stoffe konstant sein. Für organische Polymere ergab sich

$$\begin{aligned} \Delta\alpha \cdot T_g &\approx 0,116, \\ \bar{x}_L &\approx 3,6\%. \end{aligned} \quad (6)$$

Außer für Strukturbetrachtungen ist der Sprung im Ausdehnungskoeffizienten bei  $T_g$  auch von Interesse für den Aufbau von Druckspannungen in der Oberfläche von Glasgegenständen bei schneller Abkühlung („thermisches Vorspannen“).

## 2. Aufgabenstellung

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten ist hier die Reaktionsgleichung der Leerstellenbildung auf die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens übertragen worden. Der Schritt ist für kleine Leerstellenkonzentrationen sicherlich vertretbar. Dann muß auch die atomare Aktivierungsenergie der inneren Verdampfungswärme entsprechen [8].

Bisher geht aus der Literatur nicht eindeutig die Anwendbarkeit der obigen Überlegungen auf Oxidgläser hervor. Der Grund ist wahrscheinlich der große Meßaufwand für Volumenmessungen oberhalb  $T_g$ .

Aus der Situationsanalyse folgt die Aufgabenstellung:

- Volumenmessungen unterhalb und oberhalb  $T_g$ . Prüfung des Zusammenhangs zwischen  $\alpha_g \cdot T_g$  und den elastischen Konstanten (Gleichung (2)).
- Vergleich von Gleichung (5) mit Literaturangaben.
- Vergleich der aus  $\bar{x}_L$  berechneten atomaren Aktivierungsenergie mit der aus der Oberflächenspannung berechneten inneren Verdampfungswärme. Gültigkeit von Gleichung (6).
- Das durch die Leerstellen vergrößerte elastische Potential der Schmelze.

Zusammenhang zwischen  $\Delta\alpha \cdot T_g$  einerseits und der Poisson-Konstanten  $\mu$  bzw. dem Wert  $\alpha_g \cdot T_g$  andererseits.

## 3. Messungen

### 3.1. Volumenmessungen

Es ist üblich, von Gläsern den linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_L$  nach DIN 52328 [9] zu messen. Der Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha_g$  ist der dreifache Wert von  $\alpha_L$ . Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist nach DIN 52324 [10] der Schnittpunkt der Tangenten an der Ausdehnungskurve unterhalb und oberhalb  $T_g$ . Die Werte stehen für die Produktionsgläser in den Firmenkatalogen, z. B. [11]. Man ist geneigt, den Ausdehnungskoeffizienten oberhalb  $T_g$  dem Kurvenverlauf bei der Messung von  $T_g$  zu entnehmen. Das ist nicht erlaubt, weil nach [3] das System leicht überhitzt werden kann und der scheinbare Ausdehnungskoeffizient zu hoch ist. Man kann auch nicht aus Volumenmessungen bei hohen Temperaturen extrapolieren, weil die Volumen-Temperatur-Kurve nicht immer eine Gerade ist [12]. Auftriebsmessungen mit der Platinkugel sind wegen der hohen Viskosität bei diesen Temperaturen unmöglich.

Darum wurde das spezifische Volumen einiger Gläser aus der Schott-Produktion im Glasübergangsbereich nach der indirekten archimedischen Methode durch Auftrieb in Salzschnmelzen eines Platintiegels, in dem das Probeglas blasenfrei eingeschmolzen war, gemessen [12]. Die Dichte der Salzschnmelze  $D_s$  war aus dem Auftrieb einer Platinkugel berechnet worden. Vor dem Füllen war das Volumen  $V_T$  des Platintiegels als Funktion der Temperatur durch Auftrieb in der Salzschnmelze bestimmt nach

$$V_T = (m'_L - m'_s) / D_s \quad (7)$$

Es sind:  $m'_L$  = Masse von Gehänge und Tiegel in Luft,  $m'_s$  = scheinbare Masse von Gehänge und eingetauchtem Tiegel.

Das spezifische Volumen  $V_g$  der eingeschmolzenen Probe ist

$$V_g = (\Delta m / D_s - V_T) / m_G \quad (8)$$

Dabei bedeuten  $\Delta m$  den Auftrieb von Tiegel und Glas in der Salzschnmelze und  $m_G$  die Masse des Glases.

In den Bildern 1a und b sind die spezifischen Volumina als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Salzschnmelzen hatten die Zusammensetzungen (in Gew.-%)

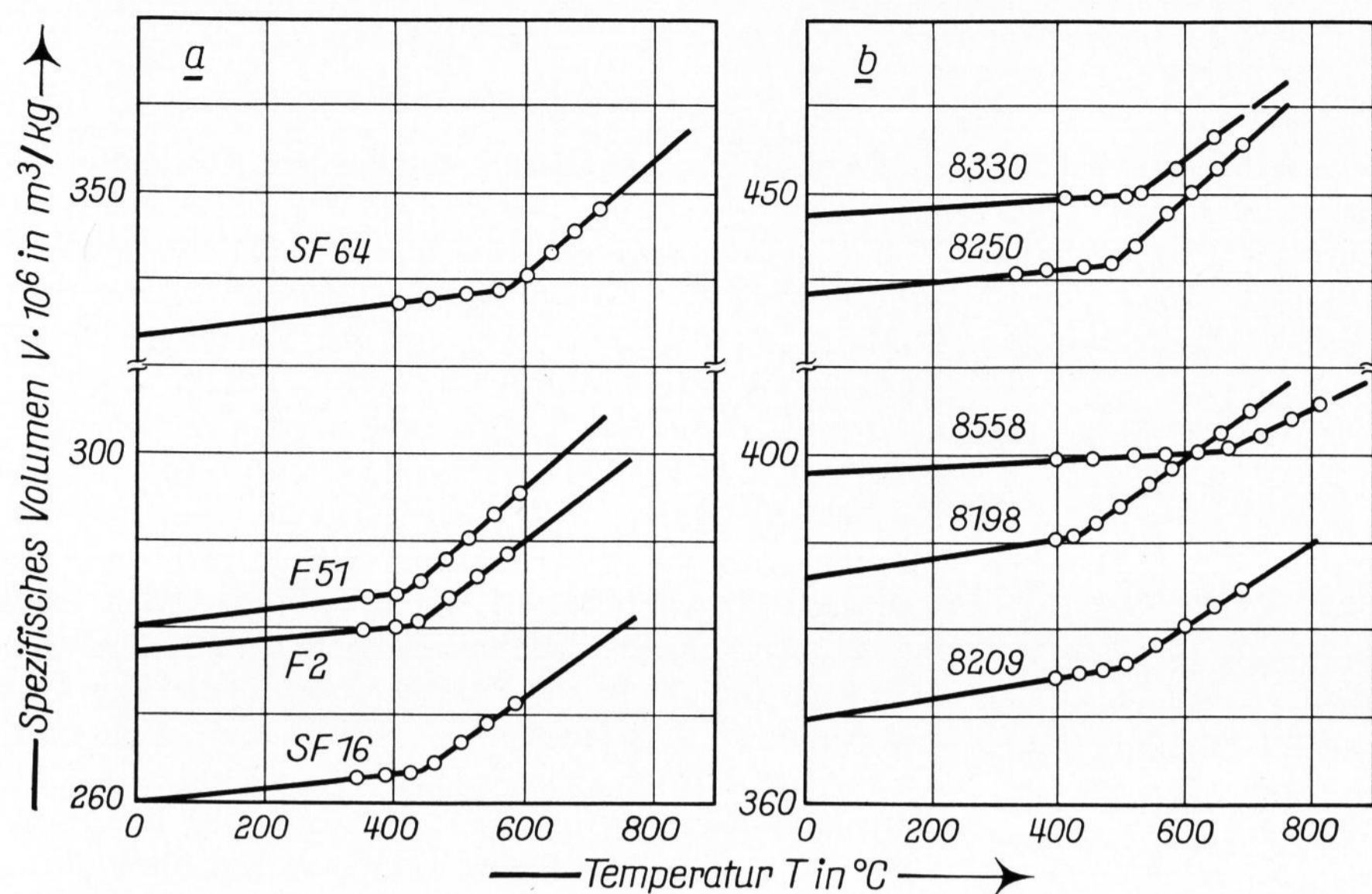
- 53  $KNO_3$ , 7  $NaNO_3$ , 40  $NaNO_2$ ;
- 21,3  $PbSO_4$ , 24,5  $K_2SO_4$ , 54,1  $Li_2SO_4$ .

Schnmelze 1 konnte von 200 bis 600 °C, Schnmelze 2 von 500 bis 900 °C eingesetzt werden.

Die Werte von Raumtemperatur bis 300 °C stehen im Schott-Katalog. Aus den Bildern können die Werte  $V_g$  bei  $T_g$ ,  $T_g$ ,  $\alpha_g$ ,  $\alpha_s$  entnommen werden. Sie sind zusammen mit den Eigenschaften einiger Modellgläser und organischer Polymere in Tabelle 1 festgehalten.

Die Poissonkonstanten  $\mu$  wurden aus dem Elastizitäts- und Schermodul berechnet oder aus der Literatur [14] übertragen. In Bild 2 sind die Werte  $\alpha_g \cdot T_g$  als Funktion von  $\lambda/3G$  aufgetragen. Gleichung (2) ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gut erfüllt. Es gilt

$$\alpha_g \cdot T_g = \frac{2}{30} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu}{(1 - 2\mu)} \quad (9)$$



Bilder 1a und b. Spezifisches Volumen als Funktion der Temperatur; Gläser mit Werten für das spezifische Volumen

- a) etwa zwischen 260 und 360  $\cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{kg}$ ;  
 b) etwa zwischen 370 und 460  $\cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{kg}$ .

Tabelle 1. Auf  $T_g$  bezogene Meßwerte

Nr. [Lit.] Bezeichnung	$A \cdot 10^3$ in kg/ Tom	$\mu$	$\sigma \cdot 10^3$ in J/m <sup>2</sup>	$T_g$ in K	$V_g \cdot 10^6$ in m <sup>3</sup> /kg	$\alpha_g \cdot 10^6$ in K <sup>-1</sup>	$\alpha_s \cdot 10^6$ in K <sup>-1</sup>
PMMA [14] P. Acrylat	6,88	0,40		378	861	220	545
PVC [14] P. Vinylchlorid	10,42	0,38		354	730	200	525
PS [14] P. Styrol	6,51	0,37	173	370	970	169	459
PB [14] P. Butadien	5,41	0,32	110	189	1025	195	677
PVAc [14] P. Vinylacetat	7,17	0,39		301	847	266	664
PIP [14] P. Isopren	5,68	0,31		200	1038	158	593
LB [13] $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$	13,27	0,145	406	693	457	13,2	116
NB [13] $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$	15,05	0,215		693	442	24,7	140
CB [13] $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$	19,00	0,29		693	334	43,0	173
F 2 Flintglas	32,94	0,225	250	705	277	25,9	213
F 51 Flintglas	32,67	0,257		688	280	32,7	240
SF 16 Schwerflint	35,85	0,232		716	260	27,9	208
SF 64 Schwerflint	25,32	0,264	290	851	333	29,3	206
8198 Fernsehrichter	22,60	0,25		703	386	28,9	142
8209 Fernsehschirm	23,34	0,26	340	785	370	30,3	136
8250 Kovar-Glas	18,95	0,19		763	439	15,2	157
8330 Duran 50	19,02	0,17	340	803	448	11,3	132
8558 Ceran, Grün	20,49	0,213	430	948	398	14,8	96

#### Erläuterungen:

$A$  = Atommasse,  $\mu$  = Poisson-Zahl,  $\sigma$  = Oberflächenspannung,  $V_g$  = spezifisches Volumen,  $\alpha_g$  = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases,  $\alpha_s$  = kubischer Ausdehnungskoeffizient der unterkühlten Schmelze.

Zusätzlich sind aus [11] die Produkte  $\alpha_g \cdot T_g$  von etwa 200 Gläsern eingezeichnet. Das Schergewicht liegt auf der Geraden. Es ist jedoch eine Tendenz zur Konstanz der Werte zu erkennen in der Weise, daß Gläser mit großen Werten  $\mu$  und  $G$  unterhalb der Geraden liegen (Gläser mit Lanthan und Thorium).

#### 3.2. Gültigkeit von Gleichung (5)

In [4] ist eine Beziehung zwischen  $\Delta\alpha \cdot T_g$  und  $\bar{x}_L$  zitiert, die von Moacanin und Simha abgeleitet wurde

$$\Delta\alpha \cdot T_g = \frac{1 + \bar{x}_L}{(1 - \bar{x}_L)^2 / C - 4} \quad \text{mit } C = \bar{x}_L \cdot \ln \frac{(1 + \bar{x}_L)^2}{4 \bar{x}_L}. \quad (11)$$

Die Werte  $\bar{x}_L$  sind in Bild 3 als Funktion von  $\Delta\alpha \cdot T_g$  nach den Gleichungen (5) und (11) aufgetragen. Im Bereich der Werte aus Gleichung (6) stimmen die beiden Funktionen überein. Die Abweichung in den übrigen Bereichen ist vertretbar. Daraus folgt für den angegebenen Bereich die Anwendbarkeit der Gleichung (5).

#### 3.3. Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie  $L$  der Leerstellenbildung soll nach [2] der inneren Verdampfungswärme oder Kohäsionsenergie entsprechen. Diese hängt nach [8] mit der molaren Oberflächenenergie  $\sigma_M$  zusammen. Weil aber alle Ansätze in dieser Arbeit nicht auf das Mol, sondern atomar = auf das Tom (= kg-Atom) bezogen wurden, muß hier mit der atomaren Oberflächenenergie gerechnet werden. Es gilt

$$L = 2 \sigma_a = 2 \sigma \cdot V_a^{2/3} \cdot N^{1/3}, \quad (12)$$

wobei  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $N$  die Loschmidt-Zahl bedeuten.

Von einigen Schmelzen wurde die Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur gemessen und auf  $T_g$  extrapoliert (Tabelle 1). (Die ausführliche Beschreibung der Meßmethode erfolgt an anderer Stelle [15].)

Das Atomvolumen ergibt sich aus der Zusammensetzung und dem spezifischen Volumen bei  $T_g$ . Es gilt

$$V_a = V_g \cdot A, \\ A = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i n_i}. \quad (13)$$

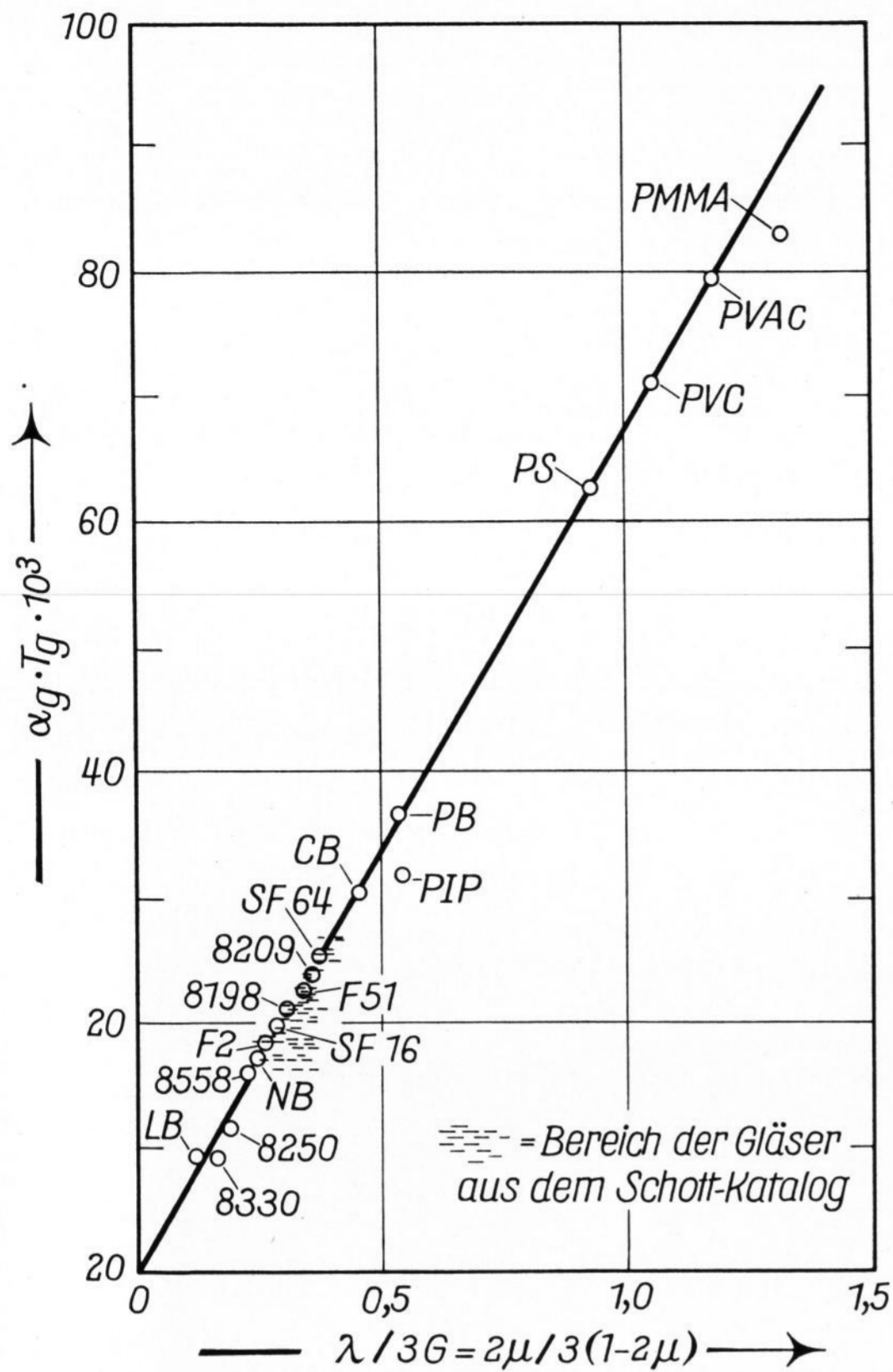


Bild 2. Produkt  $\alpha_g \cdot T_g$  als Funktion der elastischen Konstanten  $\lambda/3G$ .

Tabelle 2. Rechenbeispiele

Stoff	$M_i \cdot 10^3$ in $\text{kg} \cdot \text{Mol}^{-1}$	$x_i$	$\cdot 10^3$ $x_i M_i$	$n_i$	$x_i n_i$
$\text{Li}_2\text{O}$	29,88	0,25	7,47	3	0,75
$\text{B}_2\text{O}_3$	69,64	0,75	52,21	5	3,75

$M = 59,70 \cdot 10^{-3}$ ,  $n = 4,50$ ,  
 $A = M/n = 13,27 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{Tom}^{-1}$ .

Hierbei sind:  $A$  = mittlere Atommasse,  $M_i$  = Molmasse der Komponente  $i$ ,  $x_i$  = molare Konzentration der Komponente  $i$ ,  $n_i$  = Atomzahl der Komponente  $i$ .

Als Rechenbeispiel diene das Glas LB (Tabelle 2).

In Tabelle 3 sind die Aktivierungsenergien, berechnet aus  $\sigma$  und  $\bar{x}_L$ , miteinander verglichen. Aus der Übereinstimmung folgt die wichtige Erkenntnis, daß man die Leerstellenbildung nicht auf das Mol, sondern auf das Tom beziehen muß. Die Aktivierungsenergie ist also nicht molar, sondern atomar. Die Übereinstimmung ist so gut, daß man aus der Leerstellenkonzentration die Oberflächenspannung berechnen kann. Die Größe  $\bar{x}_L$  ist nicht konstant. Das bedeutet, daß Gleichung (6) nicht für Oxidgläser gilt.

3.4. Zusammenhang  $\Delta\alpha \cdot T_g$  mit anderen Größen

Der Sprung im Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  bei  $T_g$  bringt eine Vergrößerung des elastischen Potentials  $U$  der unterkühlten Schmelze mit sich, das nach [1] die Form hat:

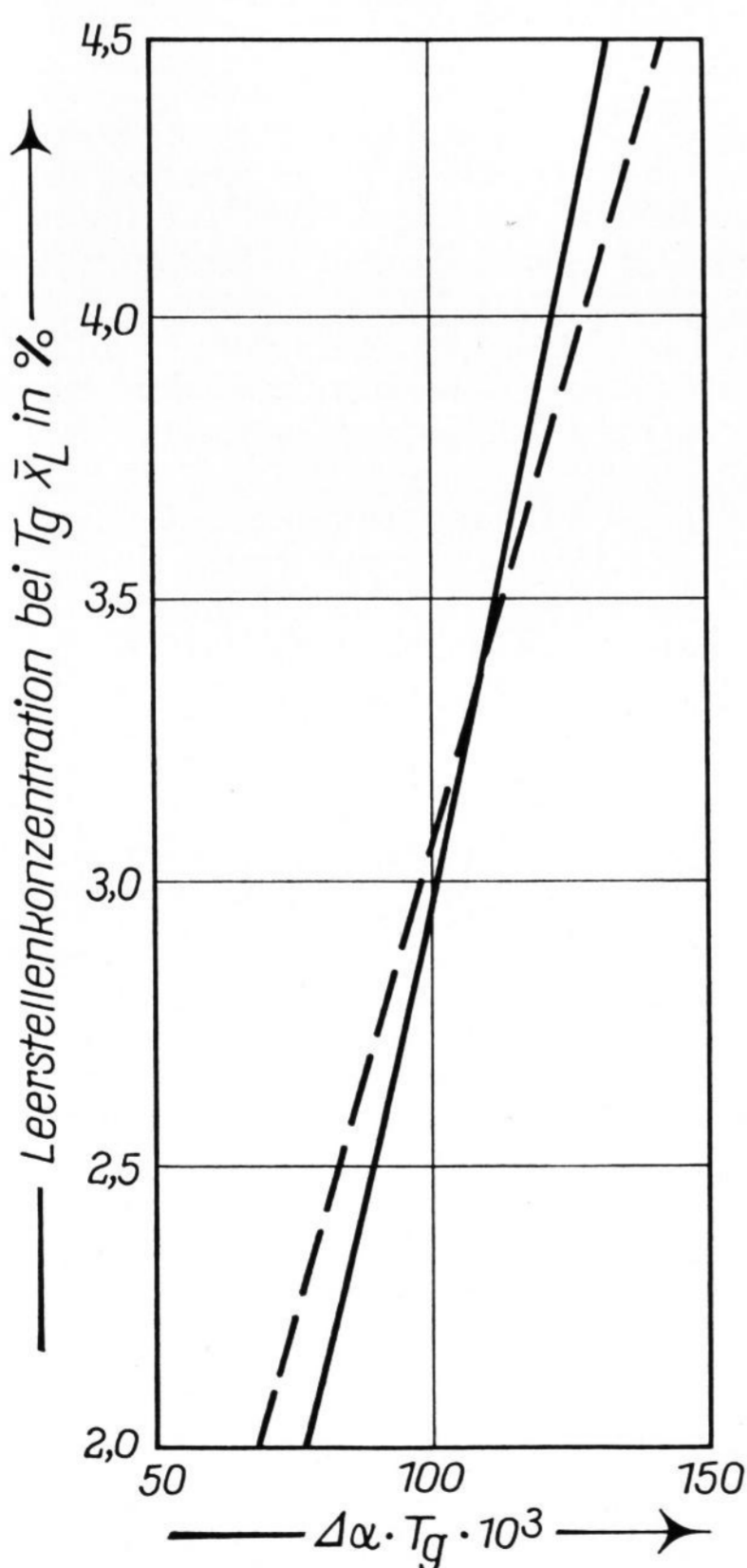


Bild 3. Leerstellenkonzentration als Funktion des Produktes  $\Delta\alpha \cdot T_g$  (---- nach Simha [7], ——— diese Arbeit).

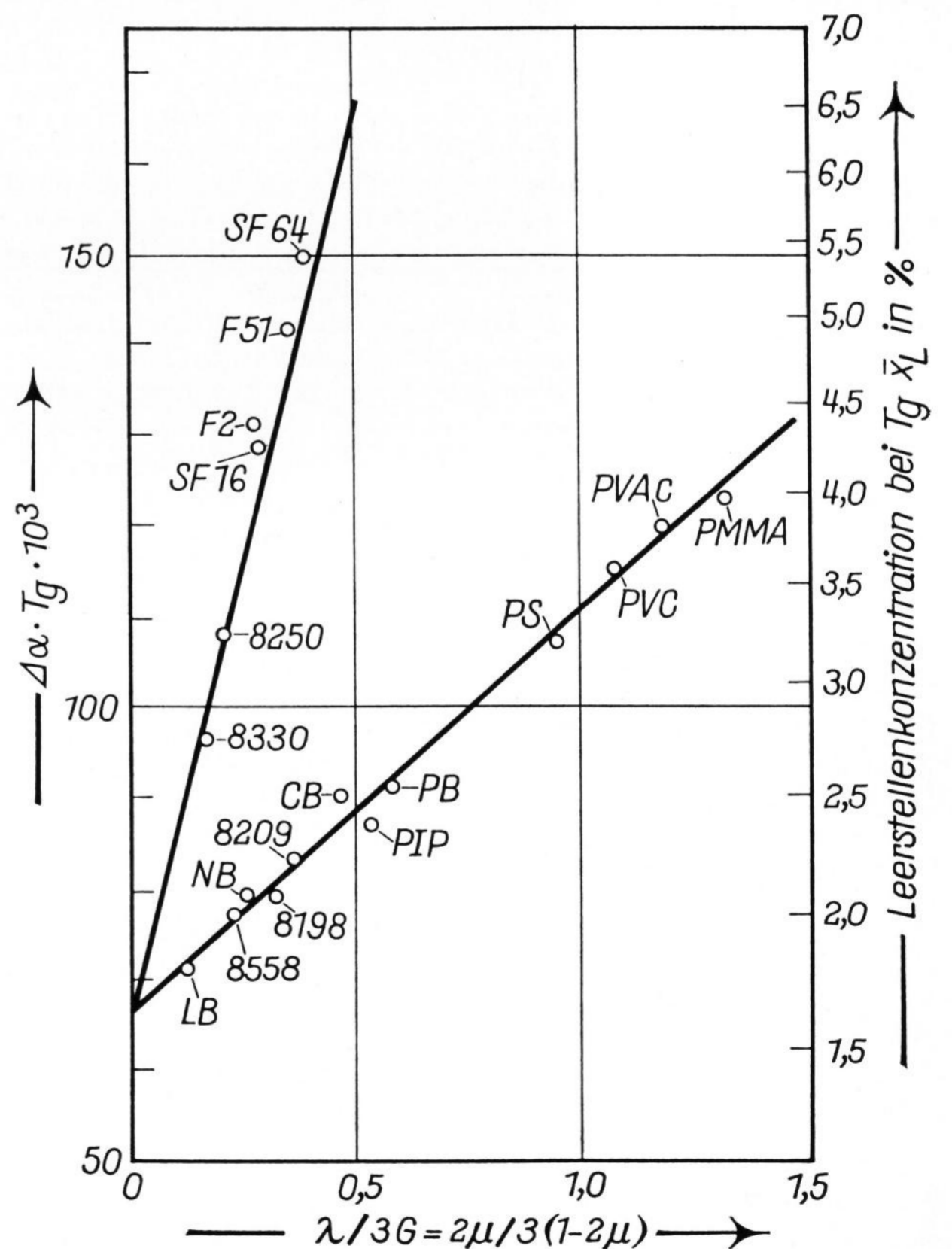


Bild 4. Produkt  $\Delta\alpha \cdot T_g$  und die Leerstellenkonzentration bei  $T_g$  als Funktion der elastischen Konstanten  $\lambda/3G$ .

Tabelle 3. Berechnete Größen bei  $T_g$ 

Nr.	$V_a \cdot 10^6$ in kg/Tom	$\Delta\alpha \cdot T_g$ $\cdot 10^6$	$\bar{x}_L$ in %	$L/kJ \cdot Tom^{-1}$	
				aus $\bar{x}_L$	aus $\sigma$
PMMA	5,924	123	3,96		
PVC	7,607	115	3,57		
PS	6,315	107	3,22	10,62	10,00
PB	5,545	91	2,56	5,78	5,83
PVAc	6,073	120	3,82		
PIP	5,896	87	2,40		
LB	6,064	71	1,85	23,09	22,85
NB	6,652	80	2,11		
CB	6,346	90	2,52		
F 2	9,124	131	4,37	18,43	18,48
F 51	9,148	142	4,96		
SF 16	9,321	129	4,26		
SF 64	8,432	150	5,43	20,70	20,33
8198	8,724	79	2,06		
8209	8,636	83	2,24	24,90	24,22
8250	8,319	108	3,30		
8330	8,521	97	2,78	24,02	24,00
8558	8,155	77	2,00	31,00	29,49

Erläuterungen:

$V_a$  = Atomvolumen,  $\bar{x}_L$  = Leerstellenkonzentration,  $L$  = atomare Aktivierungsenergie.

$$U \sim \Delta\alpha \cdot T_g = B_1 \left[ 1 + B_2 \cdot \frac{2}{3} \frac{\mu}{(1-2\mu)} \right], \quad (14)$$

wobei  $B_1$  und  $B_2$  Konstanten sind.

In Bild 4 ist das Produkt  $\Delta\alpha \cdot T_g$  als Funktion des Quotienten  $\frac{\lambda}{3G} = \frac{2\mu}{3(1-2\mu)}$  aufgetragen. Man erkennt zwei Serien.

$$\text{Für Serie I gilt: } B_1 = \frac{2}{30}, B_2 = \frac{2}{3}. \quad (14a)$$

Zu ihr gehören die angeführten organischen Polymere, die alle Kettenstruktur haben, die Alkaliboratgläser und einige technische Gläser.

$$\text{Für Serie II gilt: } B_1 = \frac{2}{30}, B_2 = 3. \quad (14b)$$

Zu ihr gehören die hier untersuchten Flint- und Schwerflintgläser und die Aluminium-Borosilicatgläser.

Der Wert  $B_2 = 3$  gilt für isotrope Körper mit räumlich einheitlichem Dilatationsverhalten. Für anisotrope Körper gilt  $B_2 < 3$ . Die Schmelzen der Serie I sind demnach anisotrop. Sie haben offenbar Kettenstruktur. Die Schmelzen der Serie II sind isotrop und räumlich gleichmäßig vernetzt.

Die Kombination der Gleichungen (9) und (14) führt zu einem Zusammenhang zwischen der leicht zu bestimmenden Größe  $\alpha_g \cdot T_g$  und der schwieriger zu messenden Größe  $\Delta\alpha \cdot T_g$ . Es gilt

$$\text{I } \Delta\alpha \cdot T_g = \frac{2}{30} (1 + 10 \alpha_g \cdot T_g), \quad (15)$$

$$\text{II } \Delta\alpha \cdot T_g = \frac{2}{30} (1 + 45 \alpha_g \cdot T_g).$$

Aus der Existenz von hier zwei Serien ergibt sich, daß mit der Angabe der Leerstellenkonzentration allein eine glasig erstarrende Schmelze nicht vollständig beschrieben ist. Man muß auch die Struktur berücksichtigen, wie ebenfalls in [16] gefordert. Ob die Einteilung in die zwei hier gefundenen Serien allgemein gilt, kann erst durch weitere Messungen nachgewiesen werden.

#### 4. Literatur

- [1] Joos, G.: Lehrbuch der theoretischen Physik. 5. Aufl. Leipzig: Becker u. Erler 1943. S. 155.
- [2] Frenkel, J.: Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. Z. Phys. **35** (1926) S. 652–669.
- [3] Coenen, M.: Die Relaxationstheorie der Glasbildung für Abschreckvorgänge. In: VII. Internat. Glaskongress, Brüssel, 1965. Bd. I. Brüssel, Charleroi 1965. II. 2/71. S. 1–13. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 213.]
- [4] Eisenberg, A. und Saito, S.: Possible experimental equivalence of the Gibbs-DiMarzio and free-volume theories of the glass transition. J. chem. Phys. **45** (1966) S. 1673 bis 1678.
- [5] Williams, M. L.; Landel, R. F. und Ferry, J. D.: The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) S. 3701–3707.
- [6] Meissner, B. und Meissnerová, H.: Elektrische Leitfähigkeit von Alkaliboratgläsern und ihren Schmelzen vom Standpunkt des freien Volumens. Glastechn. Ber. **47** (1974) S. 209–216.
- [7] Simha, R. und Boyer, R. F.: On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers. J. chem. Phys. **37** (1962) S. 1003 bis 1007.
- [8] Wolf, K. L.: Physik und Chemie der Grenzflächen. Bd. 1. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. S. 19.
- [9] Norm DIN 52328 (April 1967): Prüfung von Glas; Bestimmung des Längenausdehnungs-Koeffizienten. Berlin: Beuth-Vertr. 1967.
- [10] Norm DIN 52324 (Dezember 1960): Prüfung von Glas; Bestimmung der Transformationstemperatur. Berlin: Beuth-Vertr. 1960. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 293.]
- [11] Schott-Optik-Katalog 3050. Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz. Ausg. 1966 mit Ergänzungen 1968.
- [12] Coenen, M.: Dichte von „Schlierengläsern“ bei hohen Temperaturen. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 81–89.
- [13] Coenen, M.: Schwingungsdämpfung und Volumen von Alkaliboratgläsern. Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, Diss. 1956.
- [14] Brandrup, J. und Immergut, E. H.: Polymer Handbook. 2nd ed. New York, London: Wiley 1975.
- [15] Coenen, M.: Oberflächenspannung von Glasschmelzen. (In Vorb.)
- [16] Kanig, G.: Das freie Volumen und die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten und der Molwärme bei der Glasübergangstemperatur von Hochpolymeren. Kolloid-Z. **233** (1969) S. 829–845.