

DK 666.11.016.242:666.192:536.413:534.282:535-15:537.531:535.4

Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehung zur Struktur der Gläser

Teil III: Mechanische und optische Eigenschaften als Funktion der thermischen und mechanischen Vorgeschichte*)

VON ROLF BRÜCKNER, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung)

(Vortrag auf der 37. Glastechnischen Tagung am 22. Mai 1963 in Münster, (Westf.))

(Eingegangen am 29. Juni 1964)

Die im Teil II³⁰⁾ dieser Serie mitgeteilten Messungen der Eigenschaftswerte in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte werden sowohl auf sieben weitere Kieselglassorten als auch auf andere physikalische Eigenschaften, wie mechanische Schwingungsdämpfung, Infrarot-Schwingungen und Röntgenbeugung, ausgedehnt. Es lassen sich im wesentlichen zwei Gruppen der insgesamt elf untersuchten Kieselgläser verschiedener Herkunft unterscheiden. Eine Gruppe mit hohem und eine mit niedrigem bzw. keinem Hydroxylgehalt. Es zeigt sich, daß von den vorhandenen, geringen chemischen Verunreinigungen vorwiegend der Hydroxylgehalt die Eigenschaftswerte deutlich beeinflusst. Eine mechanische Vorbehandlung erfolgt durch den Faserziehprozeß unter definierten Bedingungen. Die z. T. analogen Untersuchungen über die Eigenschaften der Kieselglasfasern ergeben charakteristische Unterschiede zu denen des kompakten Kieselglases und lassen auf eine relativ starke, mechanisch induzierte, strukturelle Anisotropie schließen.

10³¹⁾. Das Volumen-Temperatur-Verhalten verschiedener Kieselglassorten

Die vorangegangenen Untersuchungen wurden an einem Kieselglas der Firma Osram und Homosil-Kieselglas der Firma Heraeus durchgeführt. Es ist nun

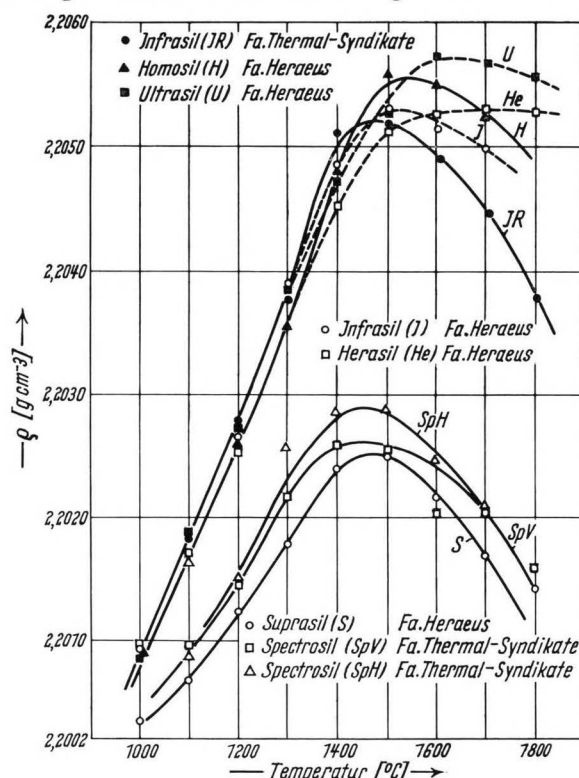


Bild 40. Dichte verschiedener Kieselglassorten als Funktion der thermischen Vorbehandlung.

die Frage, ob sich andere Kieselgläser, die sich durch andere Schmelzbedingungen und Verunreinigungen von diesen unterscheiden, ähnlich oder völlig anders verhalten. Zur Prüfung dieser Frage standen die in Abschnitt 6³⁰⁾, Tabelle 6 (Teil II), angegebenen Kieselgläser Nr. 3–10 zur Verfügung.

³⁰⁾ Siehe Teil II: Mechanische und optische Eigenschaften als Funktion der thermischen Vorgeschichte. Glastechn. Ber. 37 (1964) H. 10, S. 459–475.

Der Dichteverlauf der thermisch vorbehandelten Kieselgläser ist in Bild 40 dargestellt. Er bezieht sich wie in Bild 25³¹⁾ auf die jeweiligen zeitlichen Dichteendwerte. Man sieht, daß das Dichtemaximum bei allen Kieselgläsern vorhanden ist und daß zwei Gruppen zu unterscheiden sind. Die eine Gruppe (I) bildet die hochwasserhaltigen, die andere Gruppe (II) die wasserfreien bzw. wasserarmen Kieselgläser (s. Tabelle 6 in Abschnitt 6 im Teil II³⁰⁾). Voruntersuchungen über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Dichte des Kieselglases ergaben, daß vorwiegend der Wassergehalt und nicht die übrigen Verunreinigungen den Dichteunterschied in Bild 40 verursachen. Die Streuungen in der Gruppe II oberhalb von 1400 °C sind in erster Linie auf die gleiche Ursache wie im Fall des Bildes 25 zurückzuführen (Relaxationszeiten fallen in die Größenordnung der Abschreckzeiten), doch scheint auch eine gewisse Systematik dort vorzuliegen, wo Infrasil und Ultrasil die Kurvenschar begrenzen. Beide Glassorten unterscheiden sich zwar im Wassergehalt kaum (Infrasil 0,000, Ultrasil 0,001 Gew.-% H₂O), doch vor allem in der UV-Absorption bei 2400 Å (Ultrasil keine, Infrasil sehr starke Absorption). Die Ursache dafür ist in den Sauerstoff-Fehlstellen zu suchen [75 bis 77]. Einem möglichen Zusammenhang mit dem Dichteverhalten wurde aber in der vorliegenden Arbeit nicht näher nachgegangen.

Als Vertreter der Gruppe II kann das Homosil-Kieselglas (H) angesehen werden. Es ist in den Abschnitten 8.1. bis 8.3.³¹⁾ ausführlich behandelt worden. Im folgenden seien einige Versuche über das Ausdehnungsverhalten des Suprasil-Kieselglases (S) als Vertreter der Gruppe I mitgeteilt.

Das Ausdehnungsverhalten bei tiefen Temperaturen thermisch vorbehandelter Suprasilproben ist dem der Homosilproben ähnlich. Mit steigender Vorbehand-

*) Teil I: Schmelz- und Viskositätsverhalten der Hauptglasbildner. Glastechn. Ber. 37 (1964) H. 9, S. 413–425.

Teil II: Mechanische und optische Eigenschaften als Funktion der thermischen Vorgeschichte. Glastechn. Ber. 37 (1964) H. 10, S. 459–475.

³¹⁾ Die Kapitel 6 bis 9, die Bilder 14 bis 39, die Schrifttumshinweise [74 bis 94] einschließlich der Fußnoten 15 bis 29, befinden sich im Teil II.

lungstemperatur verschiebt sich das Tieftemperaturminimum zu höheren Temperaturen (Bild 41). Der Zusammenhang ist in erster Näherung linear. Ein Vergleich mit dem Homosilglas (Bild 28)³¹⁾ ergibt, daß die

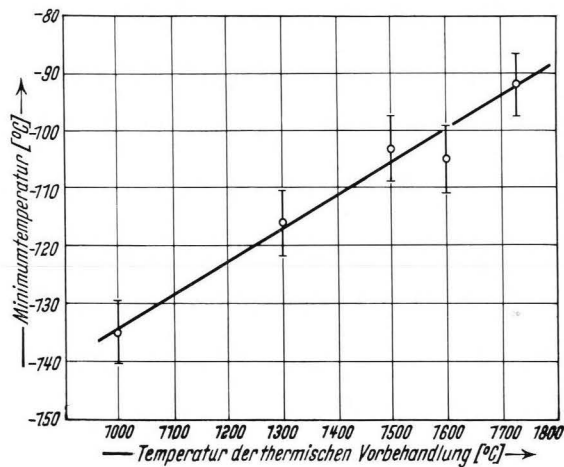


Bild 41. Temperaturlage der Ausdehnungsminima von Suprasil-Kieselglasproben als Funktion der thermischen Vorbehandlung.

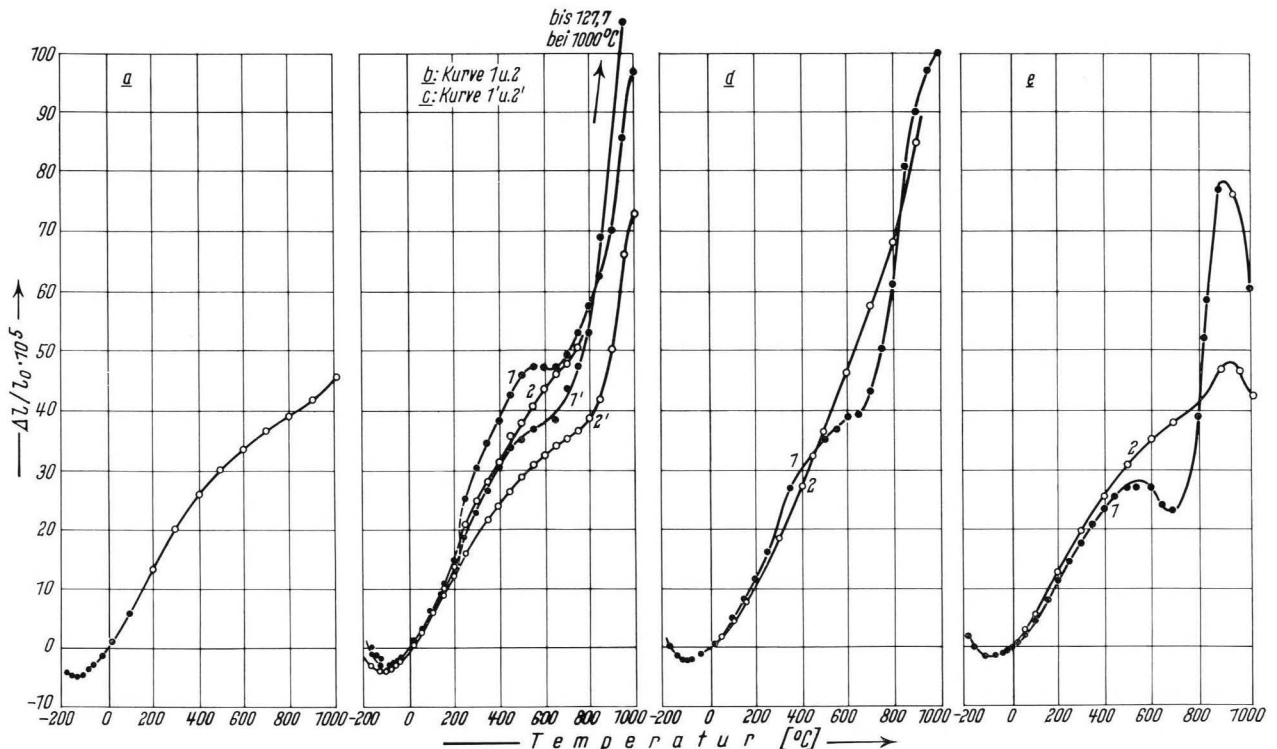
Minima der Suprasilgläser um etwa 20 °C tiefer liegen als die vergleichbarer Homosilgläser. Es ist anzunehmen, daß allgemein ein erhöhter Fremdoxydzusatz (im vorliegenden Fall H₂O) das Minimum der thermischen Ausdehnung nach tieferen Temperaturen hin verschiebt, bis es bei bestimmten Konzentrationen in eine horizontale Tangente am absoluten Nullpunkt übergeht, wie es bei gewöhnlichen Mischgläsern der Fall sein dürfte.

Das Ausdehnungsverhalten der Suprasilproben von 0 bis 1000 °C ist aus der Bilderserie 42a bis e ersichtlich.

Der Unterschied zwischen der ersten Meßkurve (erstes Aufheizen nach dem Abschrecken) und der zweiten ist z. T. sehr groß. Die Volumenschrumpfung bei etwa 600 bis 700 °C, die bei der 1730°-Probe besonders stark ausgeprägt ist, kann auf die gleiche Ursache wie die Schrumpfung bei 700 bis 900 °C der Homosilglasproben (Abschnitt 8.3. in Teil II)³¹⁾ zurückgeführt werden, nämlich auf das Bestreben der weich werdenden Glasmasse, die durch den Abschreckvorgang erzeugten, eingefrorenen Spannungen auszugleichen. Der Wassergehalt verursacht analog zu wasserhaltigen B₂O₃-Gläsern, (s. Abschnitt 7.2. in Teil II)³¹⁾ eine Verstärkung der Schrumpfung in diesem Temperaturbereich und eine Temperaturniedrigung von 100 bis 200 °C im Vergleich zum Homosilglas. Die Volumenschrumpfung ist in der zweiten Meßkurve nahezu vollständig beseitigt. Der Steilanstieg oberhalb von 700 °C ist offenbar damit zu deuten, daß die Kieselglasproben auf die metastabile Gleichgewichtskurve bei 1000 °C hinstreben, ein Vorgang, der bei den Homosilgläsern erst 250 grd später, also bei 950 °C einsetzt. Durch die Gegenwart des Wassers werden diese Vorgänge zu tieferen Temperaturen verlagert (vgl. hierzu Abschnitt 7³¹⁾,³²⁾ und 11).

Eine weitere Anomalie tritt bei den 1300°-Proben im Temperaturbereich von 200 bis 250 °C auf. Im Gegensatz zum Homosilglas handelt es sich hierbei um eine Volumendilatation, die in der ersten Meßkurve bedeutend stärker in Erscheinung tritt als in der zweiten Meßkurve. Dieser Effekt läßt sich ausheizen, jedoch schwieriger als sich die Volumenschrumpfungen der

³²⁾ Durch die Wärmeverbehandlung der Suprasilgläser ist wegen des hohen Wassergehaltes (Übersättigung) eine geringe Abnahme des Wassergehaltes zu verzeichnen, wodurch die Messungen beeinflusst werden. Der Einfluß ist aber nicht so groß, als daß er die markanten Unterschiede im Vergleich zum Homosilglas verwischen würde.



Bilder 42a, b, c, d und e. Thermische Ausdehnung von Suprasil-Kieselglas.

1, 1': erste Aufheizkurve; 2, 2': zweite Aufheizkurve

a: 1000°-Probe;

b und c: 1300°-Probe;

d: 1600°-Probe;

e: 1730°-Probe

Homosilgläser ausheizen lassen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß sich die Volumenschrumpfungen der Homosilgläser zeitlich meßbar verfolgen lassen, während die vorliegenden Dilatationen plötzlich vor sich gehen, zumindest sehr rasch während des Aufheizens.

Allgemein zeigen die Suprasilgläser im Mittel eine wesentlich höhere thermische Ausdehnung als die Homosilgläser. Der Unterschied beträgt etwa 30%. In Bild 43 ist der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur aufgetragen. Er besitzt ein Maximum, das bei einer

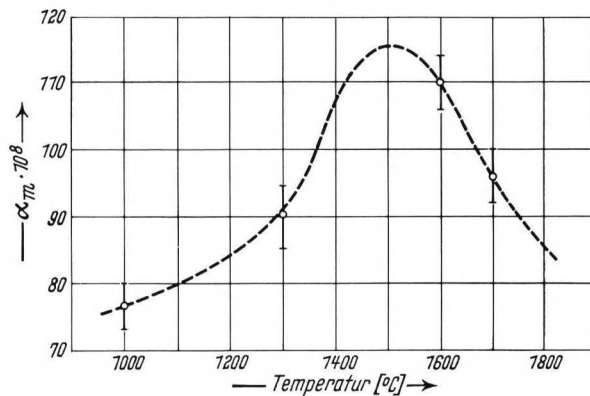


Bild 43. Mittlerer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von Suprasil-Kieselglas als Funktion der Wärmevorbehandlungstemperatur.

Vorbehandlungstemperatur von etwa 1500 °C liegt und damit der Dichte und dem Verhalten des Homosilglases etwa analog verläuft.

11. Mechanische Schwingungsdämpfung

In der mechanischen Schwingungsdämpfung zeigt sich ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Kieselglassorten, der Gruppe I mit hohem und der Gruppe II mit geringem Wassergehalt. Die Biegeschwingungen wurden an Plättchen mit den Abmessungen $30 \times 4 \times 0,3$ mm bei Frequenzen von 5 bis 10 Hz ausgeführt. In den Bildern 44a und b ist das logarithmische Dämpfungsdekrement λ als Funktion der Temperatur für die Gruppe I und in den Bildern 45a und b für die Gruppe II aufgetragen. Als Vorbehandlungstemperaturen wurden jeweils 1100 und 1300 °C gewählt. Bei Temperaturen unterhalb von 600 °C ist kein großer Unterschied im Dämpfungsverhalten der Proben zu erkennen. Dagegen unterscheiden sich beide Gruppen oberhalb von 600 °C beträchtlich insofern, als die Kieselgläser der Gruppe I (hoher Wassergehalt) eine um etwa eine Zehnerpotenz höhere Dämpfung besitzen als die Gläser der Gruppe II. Die hohe Dämpfung der Gruppe I ist mit der Zähigkeitserniedrigenden Wirkung des eingebauten Wassers in Kieselgläsern und der damit zusammenhängenden Erniedrigung der Einfriertemperatur in Verbindung zu bringen.

12. Das Volumen-Temperaturverhalten von Kieselglasfasern

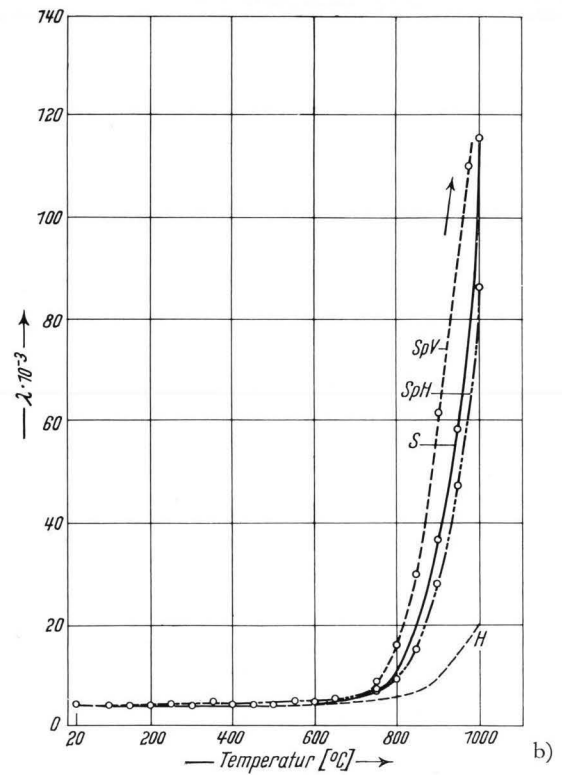
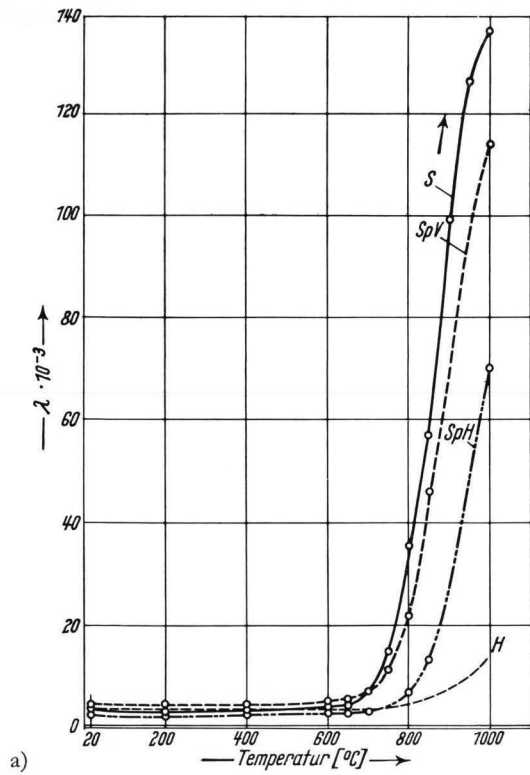
Im Hinblick auf den extrem hohen Abschreckgrad und das unterschiedliche Verhalten von Glasfasern interessiert auf Grund der besonderen mechanischen Beanspruchung beim Herstellungsprozeß die thermische Ausdehnung von Kieselglasfasern im Vergleich zu der des kompakten Kieselglases. Die Präparationsbedingungen gehen aus Abschnitt 6³¹⁾

hervor. Die in Bild 15³¹⁾ dargestellten Doppelbrechungen werden nicht durch den Abschreckvorgang wie im Fall des kompakten Glases erzeugt, sondern durch den Ziehprozeß. L. MERKER [95] deutet diese Anisotropie an Mischgläsern unter Vermeidung konkreter Vorstellungen als „eingefrorene Deformation“, da die Anisotropie nur senkrecht zur Faserlängsrichtung, nicht dagegen radial beobachtet wird und ihre Stärke linear von der Ziehgeschwindigkeit bzw. Zugspannung abhängt. Die Verhältnisse liegen beim Kieselglas analog; während der Fadendurchmesser etwa hyperbolisch mit der Ziehgeschwindigkeit verläuft, besteht Linearität für die Doppelbrechung (Bild 15).³¹⁾

Die Ausdehnungsmessungen konnten leider nicht mit dem Interferenzdilatometer ausgeführt werden. Versuche mit dem Bollenrath-Dilatometer zeigten, daß die hier interessierenden Effekte groß genug waren, um den Unterschied zwischen dem Ausdehnungsverhalten von kompaktem Kieselglas und Kieselglasfasern deutlich genug zu erkennen. Die Kurven des Bildes 46 wurden an 5 cm langen Faserbündeln im Vergleich zu einem bei 1100 °C 30 Stunden lang getemperten und anschließend sehr langsam (1 bis 3 grad/min) gekühlten Kieselglasstab erhalten. Wegen der geringen Empfindlichkeit des Bollenrath-Dilatometers sind die Unterschiede in den Kurven des Bildes 46 bis 600 °C nicht diskutabel, jedoch diejenigen darüber. Die Schrumpfungen in der Faserlängsrichtung, die bei um so tieferer Temperatur beginnen und um so größer sind, je größer die Ziehgeschwindigkeit bei der Herstellung war, liegen im Bereich von etwa 600 bis 1000 °C. Bei 1000 °C wurde bei jeder Probe die Temperatur eine Stunde lang konstant gehalten. Während die Proben mit 2000 und 3000 U/min auch bei 1000 °C noch weiter schrumpfen, erfährt die Probe mit 500 U/min eine Dehnung, die bereits vor 1000 °C einsetzt. Eine der beiden Proben bei 3000 U/min wurde von 1000 °C sofort wieder mit der gleichen Geschwindigkeit abgekühlt, wie sie aufgeheizt wurde (3 grad/min). Die Schrumpfung wird z. T. auch während der Abkühlung fortgesetzt.

Das unterschiedliche Verhalten der Fasern ist etwa wie folgt zu deuten. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 500 U/min, entsprechend einer Doppelbrechung von etwa 40 nm/cm, ist die eingefrorene Deformation (Reckung) der Faser nur gering. Sie wird im Temperaturbereich von 700 bis 900 °C bereits ausgeheizt, so daß die von 1900 bis 2000 °C abgeschreckte Faser der Volumendilatation der kompakten Glasmasse in der Richtung auf die metastabile Gleichgewichtskurve (Bild 30³¹⁾) folgen kann. Man kann also bei dieser Faser den isotropen Volumeneffekt des kompakten Kieselglases innerhalb der hier angewandten Meßzeiten noch feststellen. Das ist bei den beiden anderen Fasern (2000 und 3000 U/min) nicht der Fall. Die eingefrorene axiale Dehnung überwiegt den isotropen Volumeneffekt, der nach Bild 30³¹⁾ auch bei diesen Fasern vorhanden sein müßte. Vergleicht man nämlich die größte Volumendehnung (1530°-Probe, Bild 35a in Abschnitt 8.3. im Teil II³¹⁾) während einer Stunde mit den Faserschrumpfungseffekten der Proben bei 2000 und 3000 U/min, so ergibt sich ein eindeutiges Überwiegen des Schrumpfungseffektes durch die eingefrorenen Deformationen. Schrumpfungen bei 250 °C sind nach den Ergebnissen des Abschnittes 8.3. im Teil II³¹⁾ bei Kieselglasfasern nicht zu erwarten und nach Bild 46 auch nicht gemessen worden.

Man sollte auf Grund der Faserlängsschrumpfungen annehmen, daß durch den Ziehvorgang eine geringere

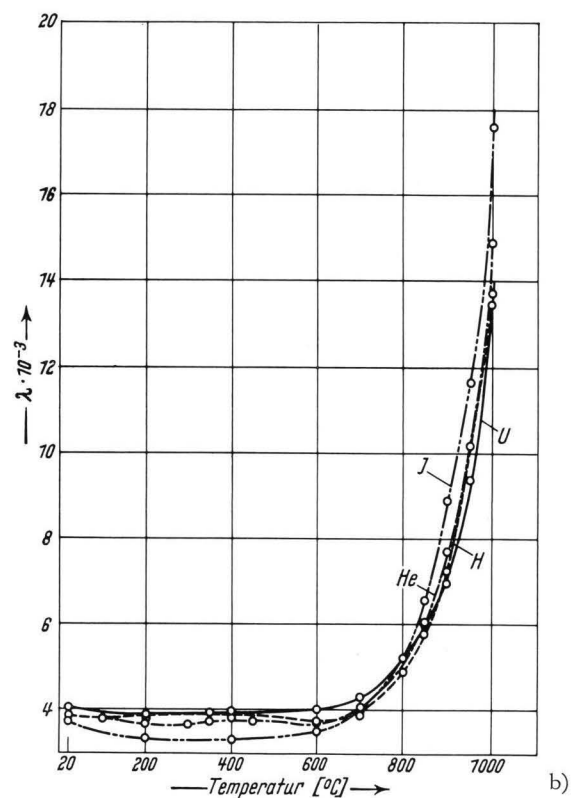
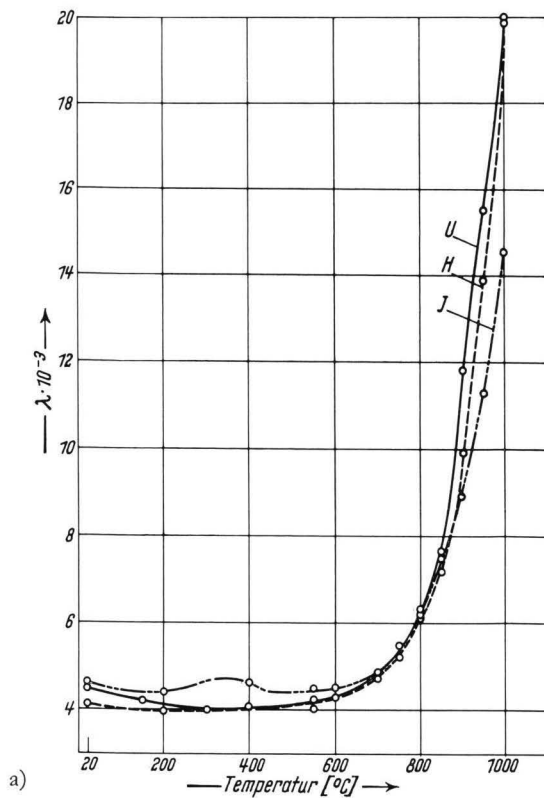


Bilder 44a und b. Mechanische Schwingungsdämpfung von Kieselgläsern mit hohem Wassergehalt (Gruppe I).

S: Suprasil; Sp V: Spectrosil; V Sp H: Spektrosil H und H: Homosil

a: 1100°-Proben

b: 1300°-Proben



Bilder 45a und b. Mechanische Schwingungsdämpfung von Kieselgläsern mit niedrigem Wassergehalt (Gruppe II).

He: Herasil; H: Homosil; U: Ultrasil und I: Infrasil

a: 1100°-Proben

b: 1300°-Proben

Dichte eingefroren wird als der Dichte des isotropen kompakten Kieselglases entspricht. Das ist aber nach

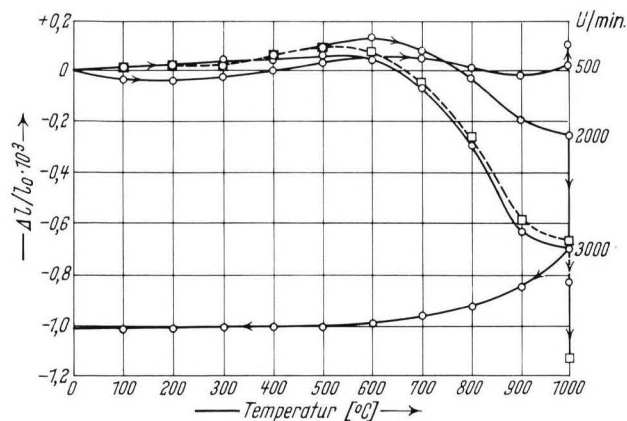


Bild 46. Relative thermische Ausdehnung von frisch hergestellten Kieselglasfasern im Vergleich zu einem Kieselglasstab. Als Parameter gehen die Ziehgeschwindigkeiten ein. (Vgl. Bild 16, Abschnitt 6³¹).

Bild 47 nicht der Fall. Die Dichte der Fasern wird zwar mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit geringer, doch liegen die Dichtewerte allgemein sehr hoch im Vergleich zum kompakten Kieselglas (vgl. Bild 25³¹); insbesondere hat die Faser mit 500 U/min Ziehgeschwindigkeit eine deutlich höhere Dichte (2,2066 g cm⁻³) als die Dichte der vom Maximum bei 1550 °C abgeschreckten Kieselglasproben (Bild 25³¹).

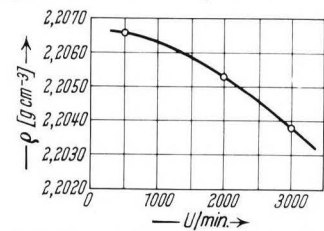


Bild 47. Dichte von Kieselglasfasern als Funktion von der Ziehgeschwindigkeit bei konstanter Herstellungstemperatur.

Die Schrumpfungen nach Bild 46 lassen zunächst vermuten, daß sich die Dichte der Fasern noch erhöht, also noch größer wird als die Dichte des kompakten Glases. Das ist jedoch nicht der Fall, sondern es erfolgt bereits nach einer Stunde Wärmebehandlung bei 1000 °C eine deutliche Dichteabnahme, wie aus einigen Vorversuchen hervorgeht. Das würde bedeuten, daß die Schrumpfung in Faserlängsrichtung durch eine radiale Dehnung überkompensiert wird, d. h. in der frisch hergestellten Faser liegt eine deutliche Asymmetrie der Dichte vor und zwar in Achsenrichtung eine geringere als in radialer Richtung, wobei die Dichte in radialer Richtung die Dichte des kompakten isotropen Kieselglases beträchtlich übertrifft. Die Dichtemessungen wurden nach der Schwebemethode durchgeführt, wobei ein vollständig entglastes Glasfaserbündel durch ein beiderseits offenes Kieselglasröhrchen zusammengehalten wurde.

13. Optische Untersuchungen

An den für die Dichtemessungen abgeschreckten Kieselglasproben (Homosil) wurden nach dem gleichen in Abschnitt 7.1.³¹) beschriebenen Verfahren die Brechungsindizes bestimmt (Bild 48). Sie zeigen erwartungsgemäß eine ähnliche Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung wie die Dichte (vgl. Bild 25). Durch die Spannungsdoppelbrechung, die bis zu $\Delta n = 1,5 \cdot 10^{-4}$ beträgt, wird das Maximum bei 1550 °C

und der abfallende Kurvenast oberhalb davon stärker verschmiert als bei den Dichtewerten.

Wegen der interessierenden strukturellen Fragen wurde geprüft, ob in den IR-Schwingungsbanden des Kieselglases eine Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung feststellbar ist. Etwa parallel zu dem Dichtemaximum des Kieselglases bei 1550 °C wird eine der drei Hauptschwingungsbanden geringfügig, aber deutlich meßbar, verschoben und zwar die Bande bei 12,5 μm, die der symmetrischen Si-Streck- bzw. Valenzschwingung zugeordnet wird ($\leftarrow\text{Si-O-Si}\rightarrow$). Diese Bande verschiebt sich mit steigender Vorbehandlungstemperatur zunächst zu kürzeren Wellenlängen entsprechend der Dichtezunahme, d. h. die Abstände verkürzen sich, und oberhalb einer Vorbehandlungstemperatur von 1550 °C erfolgt eine Verschiebung des Bandenschwerpunktes wieder zu längeren Wellenlängen entsprechend der Dichteabnahme. Die antisymmetrische Si-O-Valenzschwingung ($\leftarrow\text{Si-O}\rightarrow\leftarrow\text{Si}$) bei 9 μm und die Biegeschwingungen bei 21 μm (Si-O-Si; O-Si-O) bleiben im

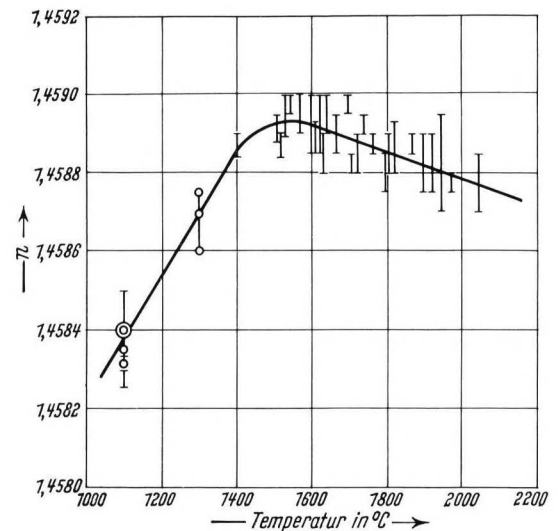


Bild 48. Brechungsindizes von Kieselgläsern bei 20 °C als Funktion der Vorbehandlungstemperatur.

Rahmen der Meßgenauigkeit von der Wärmeverbehandlung unbeeinflusst. In Bild 49 ist die Lage des Durchlässigkeitsminimums bei 12,5 μm für verschiedene Kieselgläser als Funktion der Wärmeverbehandlungstemperatur aufgetragen. Trotz der Streuung der Meßpunkte ist die der Dichte analoge Abhängigkeit nicht nur bezüglich der Vorbehandlungstemperatur, sondern auch bezüglich der beiden Gruppen der stark wasserhaltigen Gläser (S- und SpV) und der wasserarmen Gläser (H, I, U, IR) zu erkennen.

Bei Kieselglasfasern wird sowohl die 12,5-μm- als auch die 9-μm-Bande durch den Ziehvorgang beeinflusst. Die antisymmetrische Si-O-Valenzschwingung (9 μm) wird zu längeren, die symmetrische Si-Valenzschwingung (12,5 μm) zu kürzeren Wellenlängen im Vergleich zum kompakten Glas verlagert. Das bedeutet offenbar eine Anisotropie in der Anordnung der Si- und O-Bausteine, wie sie auch in den Dichtemessungen und der starken Schrumpfung bei 1000 °C (s. Abschnitt 11) zum Ausdruck kommt (vgl. hierzu Teil IV).

Der im Abschnitt 8.3. im Teil II³¹) durch die Experimente erbrachte indirekte Beweis dafür, daß für die

Volumenkontraktionen bei 200 bis 300 °C keine durch die Wärmeverbehandlung entstandenen oder von Schmelzrelikten herrührenden kristallinen Bestandteile verantwortlich sind, soll durch röntgenographische Untersuchungen der Kieselglasproben untermauert werden, soweit es diese direkte Methode gestattet. Hierbei geht es vorwiegend um die röntgenographische Nachweisgrenze, die von verschiedenen Faktoren abhängt: Konzentration, Kristallitgröße, Fehlordnungsgrad, Art der umgebenden Substanz und ihrem Fehl-

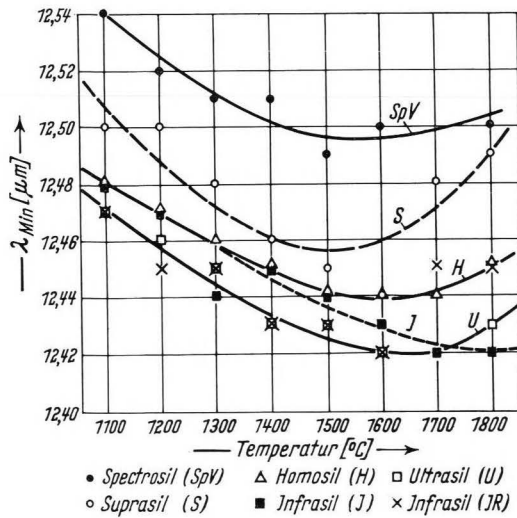


Bild 49. Verschiebung der Schwingungsbande bei 12,5 μm durch die thermische Vorbehandlung von verschiedenen Kieselgläsern.

ordnungsgrad und Absorptionsvermögen, Koinzidenzen, Verzwilligungen, Mischkristallbildung usw. Daher schwanken die Konzentrationsangaben für die röntgenographische Nachweisbarkeit für verschiedene Substanzen in relativ weiten Grenzen³³). Einige typische Photometerkurven der Röntgenaufnahmen von den

³³) Hierzu zwei Beispiele: J. E. MCKINNEY und C. S. BOWYER [96] konnten aus piezoelektrischen Eigenschaftswerten an Mischtitanaten auf eine Phasenumwandlung schließen, die auf einen Anteil an reinem BaTiO_3 zurückzuführen war, der die übrigen Titanate nicht in fester Lösung enthielt. Bemerkenswert ist, daß diese Umwandlung mit Röntgenstrahlen nicht feststellbar war, was von den Autoren damit gedeutet wird, daß der Gehalt an reinem BaTiO_3 unter 5% liegen muß. — Bei der röntgenographischen Bestimmung der thermischen Ausdehnung von GeO_2 (Abschnitt 7.3. im Teil II³⁴) konnte trotz des auf der Gegenwart der Rutilmodifikation beruhenden Doppelknicks in der Dilatometerkurve kein Röntgenreflex dieser Modifikation gefunden werden. Erst nach Erhöhung der Konzentration traten solche Reflexe auf.

³⁴) Teil II. Glastechn. Ber. 37 (1964) H. 10, S. 459–475.

Kieselglasproben sind in Bild 50 zusammengestellt. Die Aufnahmen erfolgten mit Hilfe einer Vakuum-Guinier-Kammer hoher Empfindlichkeit (Radius 4 cm) mit Feinfokusröhre (Cu-K_α -Strahlung) und Quarzmonochromator. Die Proben wurden durch Abschleifen auf etwa 0,1 mm Scheibendicke der bereits für die Dichtemessungen benutzten Proben erhalten. Auf den Röntgenaufnahmen sind keine Anzeichen für kristalline Reflexe festzustellen.

Überraschend ist jedoch zunächst, daß anstelle des einen großen diffusen „amorphen Maximums“ bei Proben von etwa 0,3 mm Stärke zwei etwa gleich große Maxima auftreten, entgegen den Befunden von B. E. WARREN [4]³⁵), und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. L. CLARK und C. R. AMBERG [97] und G. HARTLEIF [98]. An sehr dünnen, geblasenen Kieselglasfolien und an Kieselglasfasern in zwei zueinander senkrechten Richtungen konnte das erste Maximum nicht gemessen werden. Dieser Unterschied wird durch die Dicke der durchstrahlten Glasproben und durch den $\lambda/2$ -Anteil aus der Röntgenstrahlung, den der Monochro-

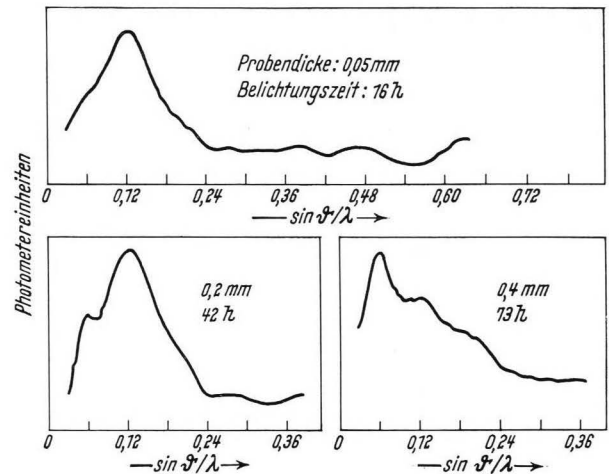


Bild 50. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen an Kieselgläsern verschiedener Probendicke.

mator von der Bremsstrahlung hindurchläßt, hervorgerufen. Aus Bild 50 ist am Beispiel der 0,2 und 0,4 mm starken Kieselglasproben zu sehen, daß mit zunehmender Probendicke, auf Grund der mit der Wellenlänge zunehmenden Absorption, das erste Beugungsmaximum (durch die $\lambda/2$ -Strahlung) auf Kosten des zweiten Maximums (λ -Strahlung) an Intensität zunimmt. Damit dürfte auch die Diskrepanz der Ergebnisse zwischen den Autoren zugunsten des ersteren geklärt sein, nachdem die letztgenannten Autoren mit gefilterter Strahlung und relativ dicken Proben (0,3 mm) gearbeitet haben. Es ist also nur das Intensitätsmaximum bei $\sin \theta/\lambda = 0,12$ reell. Dieses liegt der ersten starken Röntgeninterferenz (111) der Hochtemperaturmodifikation des Cristobalites am nächsten ($\sin \theta/\lambda = 0,123$).

³⁵) Teil I. Glastechn. Ber. 37 (1964) H. 9, S. 413–425.

14. Schrifttum

(Fortsetzung des Schrifttums von Teil II*)

[95] MERKER, L.: Anisotropien in Silikatglasfasern. Naturwiss. 47 (1960) S. 105–106.

MERKER, L.: Über die Festigkeit von Glasfasern verschieden starker Anisotropien. In: Symposium sur la résistance mécanique du verre et les moyens de l'améliorer. Florence, 20–25 September 1961. Compte rendu. Charleroi: Hrs. Union Scientifique Continentale du Verre 1962. [Ref. Glastechn. Ber. 35 (1962) S. 420.]

[96] MCKINNEY, J. E. und BOWYER, C. S.: Bestimmung der

piezoelektrischen Eigenschaften als Funktion von Druck und Temperatur. (Orig. engl.) J. Aconst. Soc. Amer. 32 (1960) S. 371–376.

[97] CLARK, G. L. und AMBERG, C. R.: An x-ray investigation of felspar glasses. J. Soc. Glass Technol. 13 (1929) S. 290 bis 296. [Ref. Glastechn. Ber. 8 (1930) S. 419.]

[98] HARTLEIF, G.: Beiträge zur Struktur des Kieselglases und der Kalisilikatgläser. Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938) S. 353–384. [Ref. Glastechn. Ber. 16 (1938) S. 366.] (41080)