

DK 535.515:666.11.019.24:539.213.1:666.1.036.4

**Eingefrorene optische Anisotropien im gezogenen Tafelglas \*)**

VON LUDWIG MERKER, Gelsenkirchen

(Mitteilung aus dem Versuchs-Laboratorium der Deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung AG Delog, Gelsenkirchen-Rotthausen)

(Eingegangen am 15. August 1969)

Silicatglas ist, wenn es im Einfrierbereich einachsiger belastet war, bei Umgebungstemperatur optisch anisotrop. In großflächigen Glasgegenständen werden derartige Anisotropien erkennbar, wenn man Spannungszustände durch Zerschneiden in passende Probenstücke beseitigt hat. Größe und Richtung der Effekte lassen Schlußfolgerungen auf dem Erstarrungsvorgang des Tafelglases beim Ziehprozeß zu.

Der optische Effekt ist bedingt durch die eingefrorene Deformation des Netzwerkes und den dadurch hervorgerufenen Zwangszustand der eingebauten Kationen; seine Größe steht, wie Untersuchungen an Modellgläsern zeigen, in einem unmittelbaren Zusammenhang zu der Polarisierbarkeit der Kationen und ihrer Beweglichkeit im Glasnetzwerk.

Der Glaszustand ist unter anderem charakterisiert durch das Fehlen einer Richtungsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften, wie man sie im allgemeinen bei Kristallen kennt. Wenn man von Entmischungserscheinungen bei bestimmten Zusammensetzungen absieht, gelingt es tatsächlich, bei sorgfältiger Vermeidung von Inhomogenitäten der Schmelze (infolge von Verstaubung, Verdampfung, Konzentrationsunterschieden durch Flotation zunächst ungelöster Bestandteile und die geringe Beweglichkeit insbesondere der mehrwertigen Ionen) und bei langsamer Abkühlung des Glases im kritischen Bereich einen so hohen Grad an Isotropie zu erreichen, daß Abweichungen nur mit den empfindlichsten optischen Methoden festgestellt werden können.

Es ist allgemein bekannt, daß Glas (oder ein Kristall des kubischen Systems) doppelbrechend wie ein optisch einachsiger Kristall wird, sobald es einer gerichteten Belastung unterworfen ist. Der optische Effekt, eine Folge der veränderten Wechselwirkung der Elektronenschalen der am Aufbau beteiligten Ionen, ist proportional der Belastung; er verschwindet, sobald die mechanische Einwirkung aufgehoben ist. Er ist dafür verantwortlich, daß man mechanische Spannungen in Glasgegenständen optisch leicht erkennen kann.

Seit den Beobachtungen von STIRLING [1] weiß man darüber hinaus, daß in einem Silicatglas als viskoelastische Effekte optische und thermische (Wärmedehnungs-)Anisotropien eingefroren werden können, wenn es in Stabform während des langsamen Abkühlens von Temperaturen oberhalb des Einfrierbereiches mechanisch belastet war. Der meßbare optische Effekt bleibt bei Raumtemperatur erhalten und verschwindet beim erneuten Erhitzen des Glases. Bei Borosilicat-, Borat- und Phosphatgläsern [2 bis 5] sind die Erscheinungen infolge Entmischungsneigung, einer möglichen mechanischen Koordinationsbeeinflussung des Bors und dem Vorliegen von Ketten sicher wesentlich schwieriger zu deuten. BRÜCKNER und KÄS [6] haben außerdem in Boratschmelzen, die einem Schergelände ausgesetzt wurden, Doppelbrechung durch Orientierung von Netzwerkbruchstücken nachgewiesen.

In einer früheren Arbeit des Autors [7] konnte schließlich gezeigt werden, daß in Glasfasern, die wegen ihrer geringen Abmessungen keine durch Temperaturunterschiede bedingten Spannungen aufnehmen können, infolge der hohen, beim Ziehprozeß auftretenden Belastungen sehr gut meßbare optische und Ausdehnungsanisotropien eingefroren werden können. Wegen der durch die rasche Abschreckung der Faser bedingten

hohen Einfriertemperatur und der daher wesentlich gelockerteren Glasstruktur läßt sich das Abklingen der Effekte bereits bei Temperaturen weit unterhalb der „üblichen“ Einfriertemperatur des gleichen Glases beobachten.

Da von anderer Seite bisher keinerlei Beobachtungen aus der Praxis an in ähnlicher Weise durch im wesentlichen einachsige Zugbelastung geformtem Glas, wie Tafelglas oder auch Rohren oder Stäben, bekannt geworden sind, war es von Interesse zu prüfen, inwieweit die bisherigen Erkenntnisse bestätigt und ergänzt werden können. Außerdem sollte versucht werden, den Erscheinungen eine weitergehende Deutung auf Grund der Vorstellungen von der Struktur des Glases zu geben.

Hierzu wurden einerseits Proben von nach den bekannten Ziehverfahren sowie nach dem Float-Prozeß hergestellten Glasscheiben untersucht, andererseits Modellgläser mit systematisch abgewandelter Zusammensetzung definierten Versuchsbedingungen unterworfen.

**1. Eigene Untersuchungen****1.1. Untersuchungen an Tafelglas**

Es wurden Glasscheiben untersucht, die nach dem Libbey-Owens-, dem Pittsburgh- und dem Fourcault-Verfahren sowie dem Float-Prozeß hergestellt worden waren. Während bei den ersten drei Verfahren das endlose planparallele Glasband aus der freien Oberfläche der Schmelze oder aus der Düse durch Anwendung von Zugkräften geformt wird, ist beim Float-Prozeß die horizontal auf ein Metallbad ausfließende Glasschmelze im Normalfall (ohne Nachstrecken) praktisch nur den Einflüssen von Oberflächenspannung und Benetzung ausgesetzt und ergibt ein Band, das bis zu seinem Erkalten keinen wesentlichen äußeren Einwirkungen unterliegt.

Bekannt ist, daß technisches Flachglas je nach der Führung des Kühlprozesses (unterschiedliche Temperaturgradienten über die Blattbreite) mehr oder weniger stark flächenhaft verspannt ist; derartige Einflüsse können sich in extremen Fällen in schlechter Schneidbarkeit (Verlaufen des Schnittes) und durch Abweichungen von der Planität (Verwerfungen) bemerkbar machen. Die flächenhaften Spannungen werden, wenn die Glasscheibe zerschnitten wird, immer mehr abgebaut. An Hand der Spannungsdoppelbrechung kann man dies auch zeigen: Die mechanischen Spannungen sind prak-

\*) Auszugsweise vorgetragen auf dem 8. Internationalen Glaskongreß, London, 1968.

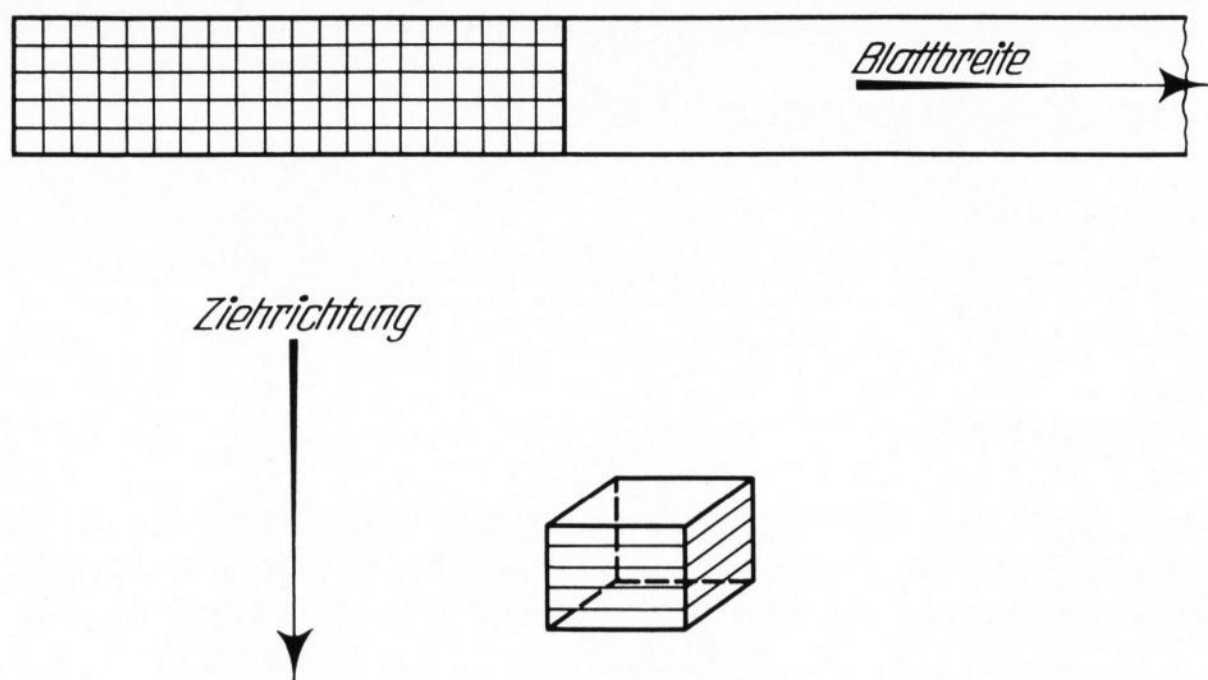


Bild 1. Lage der Proben im Glasblatt und Anordnung der Proben für die Messung.

tisch beseitigt, wenn man auf Probengrößen von etwa 4 bis 5 cm Seitenlänge heruntergeht. Man erhält dann mit Ausnahme einer wenige mm breiten Randzone eine Fläche, die im Polariskop spannungsfrei erscheint.

An dieser Stelle seien einige Worte zur Spannungsverteilung gestattet. Selbstverständlich hat man es auch bei einer Glasscheibe mit einem dreiaxigen Spannungszustand zu tun; die bekannte parabelförmige Spannungsverteilung über die Dicke des Glases ergibt jedoch in Durchsicht keinen optischen Effekt (Kompensation von Druck- und Zugspannungen), solange die Abmessungen der Probe groß gegen die Glasdicke sind und man sich genügend weit entfernt von der Schnittkante befindet.

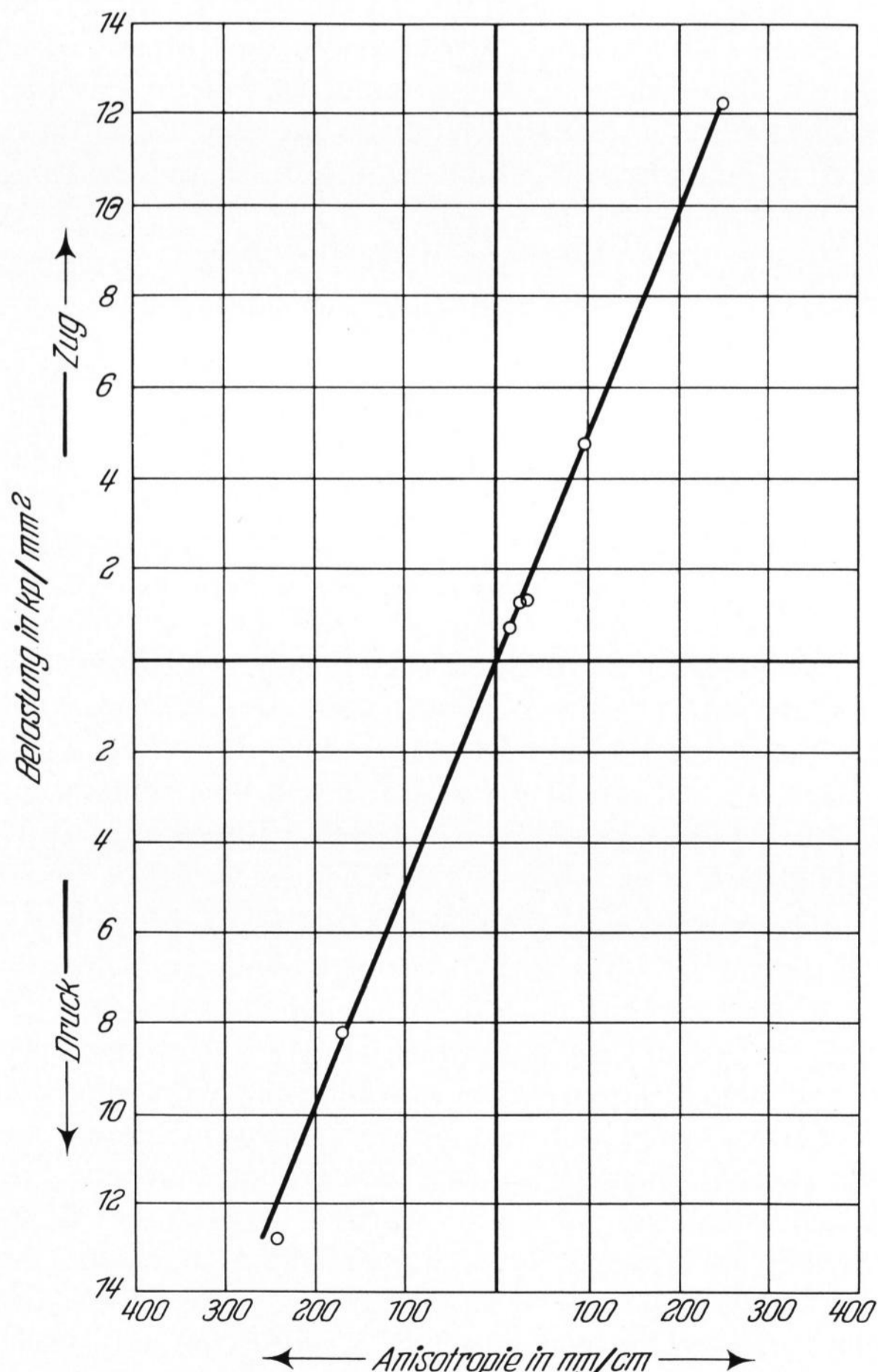


Bild 2. Zusammenhang zwischen Belastung und eingefrorener Anisotropie in Libbey-Owens-Glas.

Legt man mehrere derartige Glasstücke der gleichen Lage im Blatt (Bild 1), die daher stationär in Ziehrichtung den gleichen Temperatureinflüssen und Spannungsverhältnissen ausgesetzt waren, mit analoger Orientierung übereinander, so kann man im Mittelfeld deutliche flächig-gleichmäßige Doppelbrechungen erkennen und auch messen. Sie ergeben sich aus einer Überlagerung der nicht sichtbaren parabelförmigen Spannungsverteilung über die Dicke des Glases durch den gerichteten, von STIRLING [1] beobachteten Effekt. Für die Messungen kann man jeweils fünf gleich orientierte Glasstücke mit einem seitlich angebrachten Klebstreifen zusammenhalten; die Gangunterschiede lassen sich dann mit einem Berek-Kompensator unter dem Polarisationsmikroskop bequem messen. Die Ergebnisse einer zunächst an einem Blatt einer Libbey-Owens-Maschine durchgeführten ersten Meßreihe sind in Bild 2 wiedergegeben; aufgetragen gegen die Blattbreite ist hier wie in den späteren Diagrammen der Gangunterschied, der in der einfachen Blattdicke auftritt. Bei der Betrachtung des Bildes kann man folgendes erkennen:

1. Die Anisotropien verteilen sich so, wie dies nach den örtlichen Temperaturverhältnissen des Glases im Kühlkanal beim Durchgang des endlosen Blattes durch den Einfrierbereich zu erwarten ist;
2. sie sind genau wie der Temperaturverlauf quer über das Blatt im allgemeinen nicht symmetrisch;
3. sie kompensieren sich über die Blattbreite nicht auf Null.

Als Erläuterungen zu diesen Feststellungen ist zu sagen, daß die einzelnen Bereiche des Glasbandes in Richtung quer zur Ziehrichtung leicht den starken Volumenänderungen des Glases im Einfrierbereich folgen können; dies ist wegen der praktisch unendlichen Länge des Glasbandes in Ziehrichtung nicht möglich. Wegen der von der Blattmitte nach den Borten hin abnehmenden Temperaturen werden die Borten zwar zunächst unter Zugspannung stehen (Volumeneffekt) und außerdem praktisch die gesamte Zugspannung aus dem Ziehvorgang aufnehmen; sobald jedoch das Glas im Mittelbereich die Volumenänderung nachvollzogen hat, steht das Glas, das sich insgesamt immer noch im Einfrierbereich befindet, unter einem Spannungszustand, den der Kurvenverlauf als „Erinnerungsvermögen“ beschreibt. Da jedoch das Glasband immer noch unter der dem Ziehvorgang entsprechenden Zugbelastung steht, ist es nicht möglich, daß sich diese „Zug- und Druckspannungen“ kompensieren, denn die „Zugspannung“ des Blattes ist ihnen überlagert.

Man kann, wenn man die Beziehung zwischen der eingefrorenen Anisotropie und der vorhergegangenen Belastung beim Ziehvorgang kennt, die Zugkraft ermitteln, unter der das Glasband stand. Diese Beziehung läßt sich durch einfache Belastungsversuche ermitteln. Man läßt dazu 3 bis 5 mm dicke Rundstäbe des gleichen Glases in einem vertikalen Rohrofen von Temperaturen oberhalb des Einfrierbereiches unter Last langsam (wenige  $\text{grad}/\text{min}$ ) abkühlen. Auch kann man, wie dies unter 1.2. näher ausgeführt wird, experimentell bequemere Druckversuche an zylindrischen Glasproben unter gleichen Bedingungen durchführen. Es ist lediglich zu beachten, daß sich das Vorzeichen der Doppelbrechung ändert: Unter Zugbelastung gestandenes Glas verhält

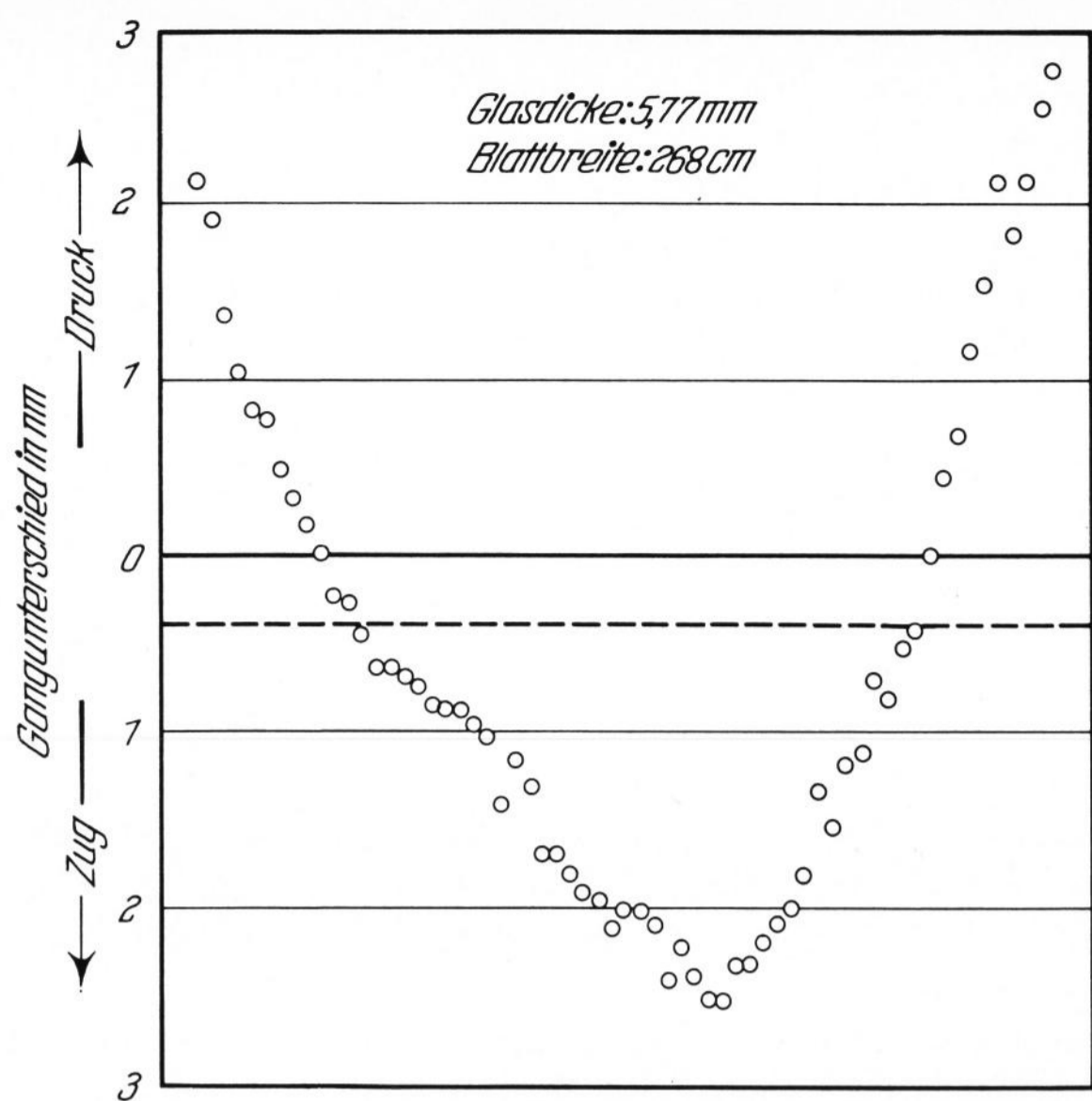


Bild 3. Eingefrorene Anisotropie in Libbey-Owens-Glas.

sich optisch einachsig mit negativem Charakter, gedrücktes Glas ist optisch einachsig positiv.

Das Ergebnis einer derartigen Meßreihe zeigt Bild 3. Hierbei sind die Werte von Stäben und Zylindern eingetragen, die einerseits praktisch keine Formänderung beim Versuch erlitten, andererseits auch solche von Stäben, bei denen sich der Durchmesser bis auf 1 mm und weniger verminderte. Die Steigung der Geraden ergibt eine Anisotropie von 20 nm/cm pro kp/mm<sup>2</sup> oder 0,2 nm/cm pro kp/cm<sup>2</sup>; man erhält damit im Falle des Libbey-Owens-Glases von Bild 2 eine Gesamt-Zugkraft, unter der das Glasblatt stand, von 500 bis 600 kp, einen auf Grund anderer Überlegungen plausiblen Wert.

Bei den anderen, ausschließlich vertikal arbeitenden Tafelglas-Verfahren, dem Pittsburgh- und dem Fourcault-Prozeß, gewinnt man, wie die Bilder 4 und 5 zeigen, keinen auch nur vergleichbar einheitlichen Eindruck. Man erkennt deutlich, daß die thermischen Bedingungen beim Einfriervorgang dieser Gläser örtlich sehr unterschiedlich waren; dies ist in erster Linie auf die Wirkung der Luftklappen zurückzuführen, die bei der extremen Kürze des Kühlschachtes eine einigermaßen gleichmäßige Temperaturverteilung über die Blattbreite gewährleisten sollen. Ihre Lage ist beim Pittsburgh-Glas noch deutlich zu erkennen, beim allerdings wesentlich dünneren Fourcault-Glas ist dies jedoch nicht mit Sicherheit der Fall. Man kann ohne weiteres jedoch eine Ähnlichkeit zu dem eigentlichen flächenhaften Spannungszustand in Fourcault-Scheiben bei Raumtemperatur erkennen, wie er von CAIMANN [8] beschrieben worden ist: Es ergibt sich daraus eine gemeinsame Ursache für die beiden Erscheinungen.

Man beobachtet bei beiden Ziehverfahren das Auftreten von Anisotropien, die gegen die Ziehrichtung erheblich (mehr als 10°) geneigt sind. Sie sind in den Darstellungen als schwarze Punkte kenntlich gemacht und deuten auf starke örtliche Scherwirkungen hin, wobei der Einfluß der Asbestwalzen nicht auszuschließen ist.

Vergleicht man mit den bisherigen Darstellungen den Verlauf der Anisotropien im Float-Glas (Bild 6), so er-

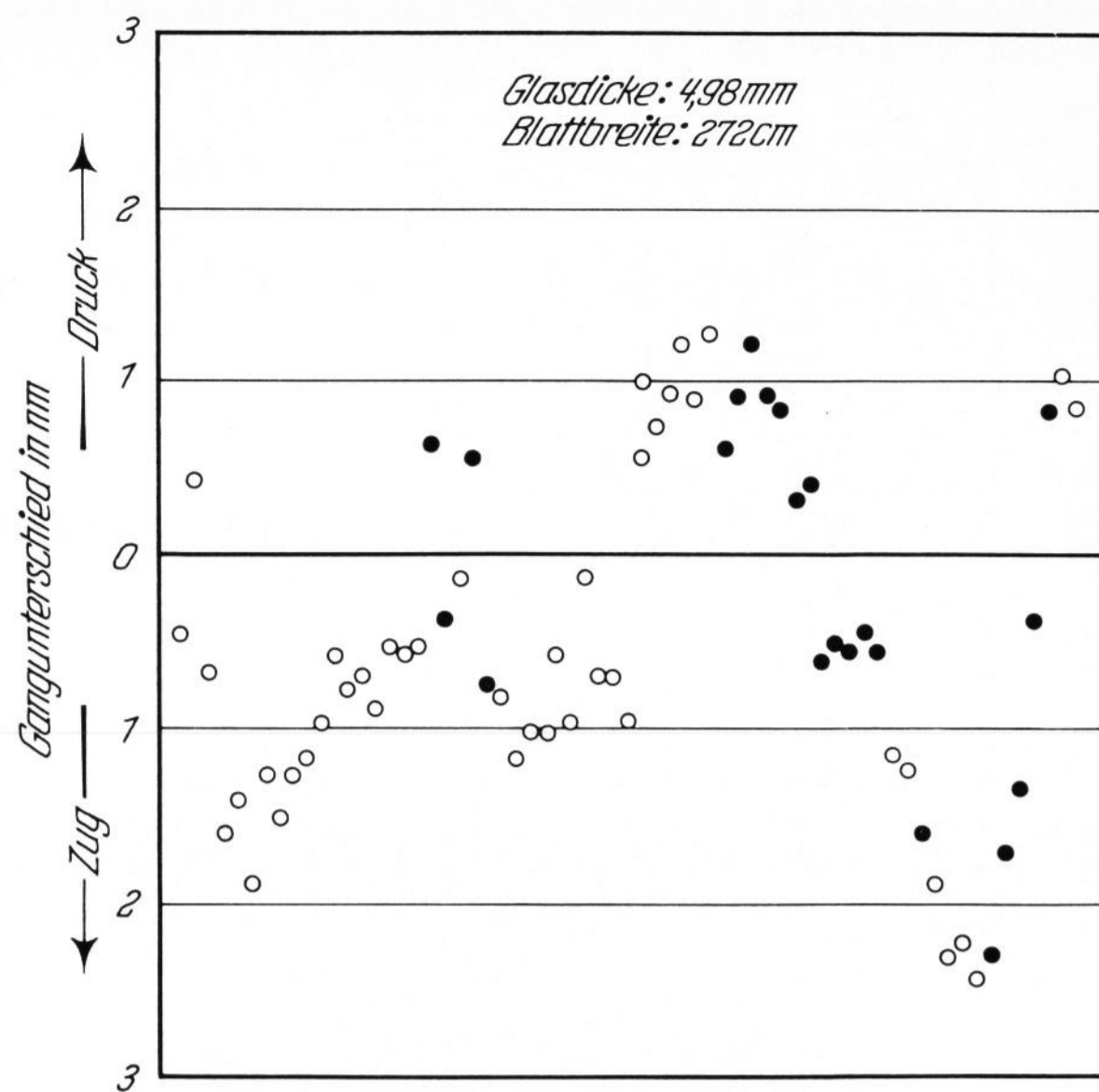


Bild 4. Eingefrorene Anisotropie in Pittsburgh-Glas.

kennt man, daß während des Abkühlens Spannungsverhältnisse ähnlich denen im Libbey-Owens-Glas geherrscht haben müssen; die Anisotropien kompensieren sich über die Blattbreite jedoch auf Null. Dies ist plausibel, da bei einer Glasdicke von etwa 6 mm (= 1/4 Zoll) das Glas bei seiner Formung und Erstarrung auf dem Metallbad keinen äußeren Kräften ausgesetzt war.

Zusammenfassend läßt sich daher feststellen, daß das Verfahren der Anisotropiemessung einen Einblick in die Spannungs- und Temperaturverhältnisse beim Einfriervorgang des Flachglases geben kann; in günstigen Fällen sind Rückschlüsse auf die Zugkräfte beim Herstellungsprozeß möglich.

### 1.2. Systematische Untersuchung an Modellgläsern

Die obige Untersuchung der optischen Effekte an gezogenem Glas läßt noch keine tiefere Deutung zu, da die Zusammensetzung der nach den verschiedenen

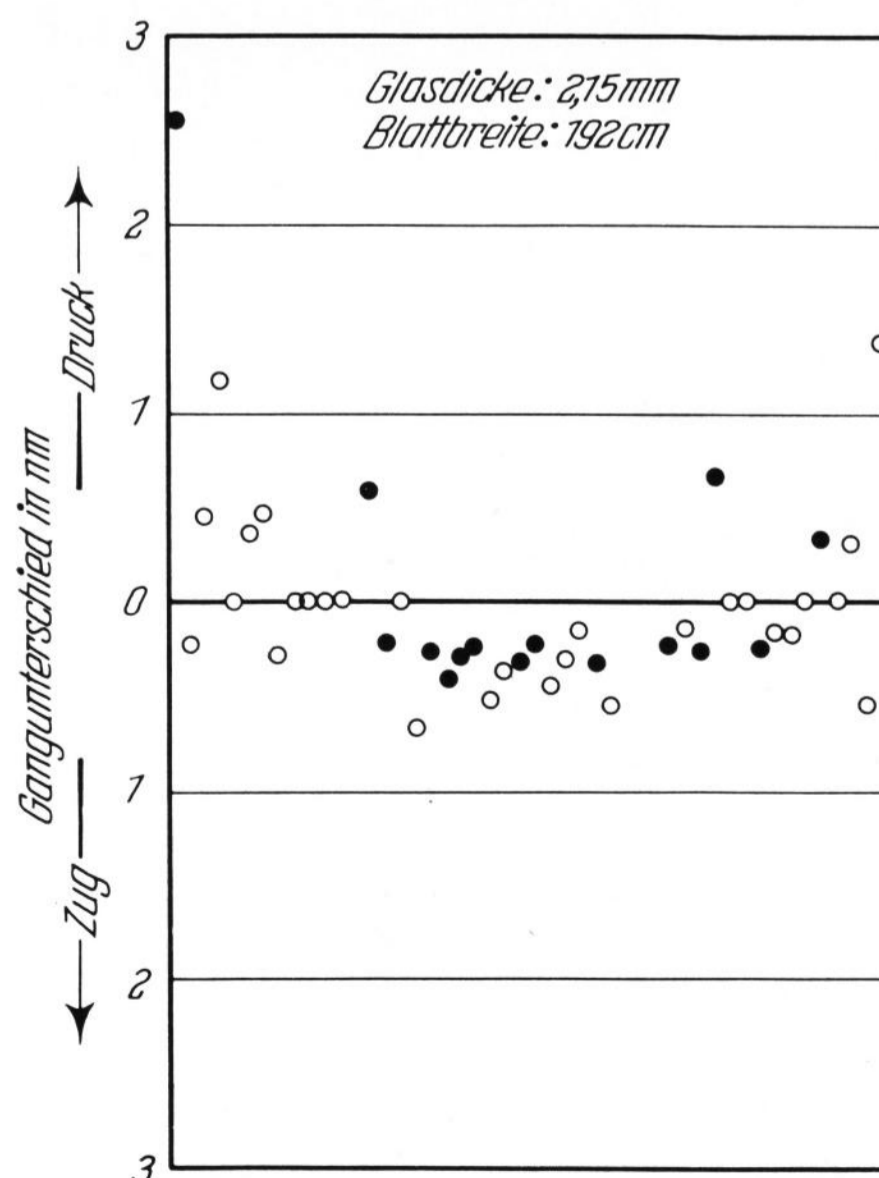


Bild 5. Eingefrorene Anisotropie in Fourcault-Glas.

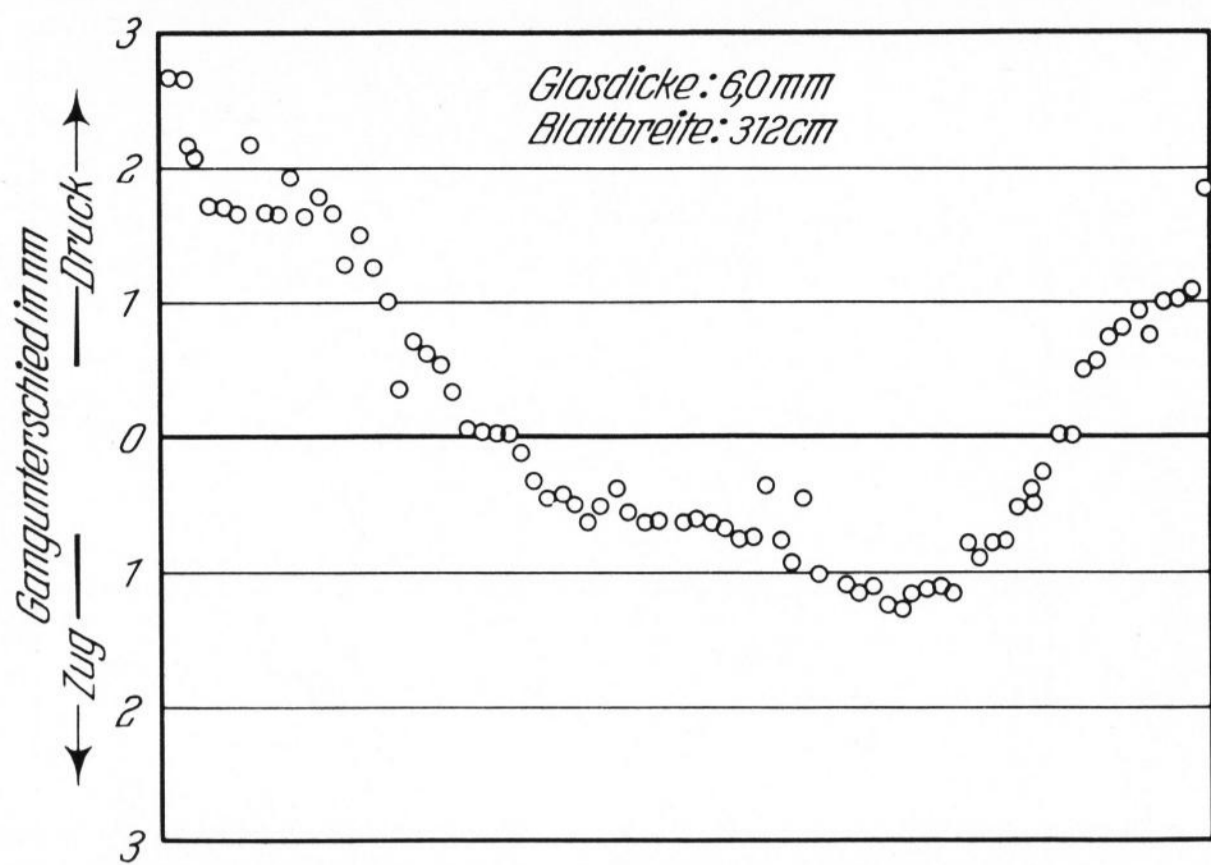


Bild 6. Eingefrorene Anisotropie in Float-Glas.

Verfahren hergestellten Natron-Kalk-Magnesia-Gläser in diesem Zusammenhang nur unwesentlich voneinander abweichen. Es war daher von großem Interesse, das Verhalten relativ einfacher Dreikomponenten-Gläser im Modellversuch zu studieren. Hierzu wurden Gläser der nachstehenden Zusammensetzung erschmolzen (Tabelle 1).

Als Rohstoffe wurden getrocknete analysenreine bzw. reinste Chemikalien und von Schwermineralien befreiter und geglähter Halterner Quarzsand (H 12 der Quarzwerke Köln) verwendet. Das Erschmelzen der Gläser geschah in einem etwa 100 ml fassenden Platin-Rhodium-Tiegel bei etwa 1400 °C im Elektroofen. Alle Schmelzen wurden anschließend mit einem wirksamen Platin-Rhodium-Rührer etwa 15 min homogenisiert. Aus den gegossenen und gekühlten Glasblöcken wurden zylindrische Proben (Durchmesser 15 mm, Höhe 16 bis 20 mm) hergestellt. Eine einfache Kontrolle der Zusammensetzung war durch Vergleich der gemessenen Brechungsindizes  $n_D$  mit den errechneten Werten nach HUGGINS und SUN [9] möglich, eine spannungsoptische Untersuchung ließ in keinem Fall Homogenitätsstörungen erkennen.

Die Probekörper konnten in einer mittels überschiebbarem Rohrofen heizbaren Druckapparatur einachsigt belastet werden; zur Vermeidung von Beschädigungen beim Zerspringen von Proben wurden sie mit Aluminiumfolie umwickelt, während eine Zwischenlage von Glimmerstückchen das Ankleben an den Druckstempeln aus zunderfestem Stahl verhinderte.

Die Versuche wurden mit vorsichtig gesteigerter und dann konstant gehaltener Druckbelastung bei Temperaturen etwas oberhalb der dilatometrisch bestimmten Transformationstemperatur (DIN 52324) begonnen; nach Erreichung der gewünschten, das Ergebnis jedoch nicht beeinflussenden Verformung wurde die Temperatur wie bei den Zugversuchen langsam abgesenkt und bei etwa 200 bis 300 °C der Ofen entfernt, die Druckbelastung aufgehoben und die Probe entnommen. Aus dem Zentrum des Zylinders (Vermeidung von Randeinflüssen) wurden Proben mit planparallelen Begrenzungsflächen herausgearbeitet und diese unter Verwendung von Immersionsöl mit dem Berek-Kompensator vermessen. Die Ergebnisse, bezogen auf die gleiche Belastung, zeigt Tabelle 2.

Ihr ist zu entnehmen, daß in der Reihe der Nachhaltigen Gläser die Werte vom Na15Mg10<sup>1)</sup> zum Na15Ca10 fallen, um dann zum Na15Ba10 steil anzusteigen. Daß das Ca-haltige Glas tatsächlich eine Sonderstellung einnimmt, zeigen auch die Gläser Na10Ca15 und Na20Ca5, zwischen denen es in der Zusammensetzung steht und auch in der Größe der Anisotropie zu liegen kommt.

Bei den K-haltigen Gläsern erscheint eine analoge Minimum-Bildung beim Ca- und beim Sr-haltigen Glas, sie ist jedoch flacher. Die höchste einfrierbare Anisotropie aller untersuchten Gläser besitzt das Glas Na15Ba10.

## 2. Diskussion

Wie aus den Ergebnissen in 1.1. und 1.2. ersichtlich, nimmt die optische Anisotropie des Glases mit steigender Belastung während des Einfriervorganges zu, sie ist außerdem stark von der Zusammensetzung des Glases abhängig, nicht jedoch von dem Grad der Verformung. Aus diesem letzteren Grund scheint es nicht möglich, sie mit Entmischung und Entmischungsneigung in Zusammenhang zu bringen, da dann der Effekt sehr stark von der Verformung des Glases, d. h. der Orientierung der deformierten mikroheterogenen Bereiche abhängen müßte.

Man kann jedoch von der Konzeption ausgehen, daß das „reale“ Glasnetzwerk im Übergangsbereich zum viskosen Fließen sich praktisch starr verhält, während die Kationen entsprechend ihrer Größe und Ladung sich relativ leicht durch Platzwechsel von einer zur anderen energetisch bevorzugten Position bewegen können. Wird das Netzwerk jedoch durch Druck oder

<sup>1)</sup> Glas mit 15 % Na<sub>2</sub>O und 10 % MgO (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Gläser in Mol-% und Gew.-% (berechnet)

Zusammensetzung in Mol-%								Zusammensetzung in Gew.-% (berechnet)							
SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SrO	BaO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SrO	BaO
75	15	—	—	10	—	—	—	77,2	15,9	—	—	6,9	—	—	—
75	15	—	—	—	10	—	—	75,1	15,5	—	—	—	9,4	—	—
75	15	—	—	—	—	10	—	69,6	14,4	—	—	—	—	16,0	—
75	15	—	—	—	—	—	10	64,7	13,3	—	—	—	—	—	22,0
75	—	15	—	10	—	—	—	71,3	—	22,3	—	6,4	—	—	—
75	—	15	—	—	10	—	—	69,5	—	21,8	—	—	8,7	—	—
75	—	15	—	—	—	10	—	64,8	—	20,3	—	—	—	14,9	—
75	—	15	—	—	—	—	10	60,4	—	19,0	—	—	—	—	20,6
75	—	—	15	—	—	—	10	43,9	—	—	41,2	—	—	—	14,9
75	10	—	—	—	15	—	—	75,5	10,4	—	—	—	14,1	—	—
75	20	—	—	—	5	—	—	74,8	20,6	—	—	—	4,6	—	—

Tabelle 2. Anisotropien der in Tabelle 1 aufgeführten Gläser in nm/cm, bezogen auf eine Belastung von 1 kp/mm<sup>2</sup>

Glas	Anisotropie	Glas	Anisotropie
Na 15 Mg 10	13,6	K 15 Sr 10	12,4
Na 15 Ca 10	9,8	K 15 Ba 10	14,4
Na 15 Sr 10	24,7	Cs 15 Ba 10	29,5
Na 15 Ba 10	47,0	Na 10 Ca 15	14,0
K 15 Mg 10	15,6	Na 20 Ca 5	8,6
K 15 Ca 10	12,7		

Zug einachsig verformt, so sind die dann energetisch günstigsten Lagen für die Kationen nicht mehr identisch mit denen, die beim Platzwechsel im unbelasteten Zustand zur Verfügung standen. Entlastet man das Glas bei Raumtemperatur, wenn praktisch keine Möglichkeit mehr zum Platzwechsel besteht, so befinden sich die Kationen in Zwangszuständen, aus denen sie sich erst bei erneuter Temperatursteigerung befreien können. Wenn diese Hypothese stimmt, sollten die optischen Effekte parallel mit der Deformierbarkeit der Kationen gehen, wobei allerdings auch ihre Größe und Ladung, die für ihre Beweglichkeit verantwortlich sind, zu berücksichtigen sind.

Tatsächlich findet man einen unmittelbaren Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit der Kationen, d. h. der Verformbarkeit ihrer Elektronenhüllen unter dem Einfluß äußerer Felder, wenn man die Ionen-Zusammensetzung der Gläser einsetzt. Die Verhältnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

In dieser Tabelle sind die Anisotropiewerte, die sich bei der Belastung im Einfrierbereich ergeben, denen gegenübergestellt, die beim Einfriervorgang einer Faser bei etwa 800 °C aus dem gleichen Glas auftreten [7]; diese sind normiert auf eine eingefrorene Dehnung von 10/100 gegenüber einer fiktiven isotropen Faser. Wie man sieht, entfällt bei den wesentlich höheren Temperaturen die Anomalie des Glases Na 15 Ca 10, die möglicherweise mit den sehr ähnlichen Ionenradien von Na<sup>+</sup> und Ca<sup>2+</sup> (Konkurrenz der Plätze) zusammenhängt (Tabelle 4); bei diesen höheren Temperaturen ist das Netzwerk nicht mehr so starr und vor allem die Ionenbeweglichkeit um ein Vielfaches höher, so daß die energetisch günstigsten Plätze in ganz kurzen Zeiten eingenommen werden. Sind, wie dies beim Libbey-Owens-Glas der Fall ist, neben den Ca<sup>2+</sup>-Ionen auch noch Mg<sup>2+</sup>-Ionen anwesend, so ist die optische Anisotropie auch bei der üblichen Einfriertemperatur im Vergleich zur Polarisierbarkeit durchaus im Rahmen der Werte der anderen Na-haltigen Gläser.

Je größer die Radien aller beteiligten Kationen werden, um so geringer werden die Möglichkeiten für Platz-

Tabelle 3. Zusammenhang zwischen der optischen Anisotropie in einem Glas und der Summe der Polarisierbarkeiten seiner Kationen

Glas	Optische Anisotropie in		Summe der Polarisierbarkeiten n. FAJANS [10]	Quotienten der Spalten	
	nm/cm kp/mm <sup>2</sup> etwa 500 °C	nm/cm 10/100 Dehnung etwa 800 °C		2:4	3:4
Na 15 Mg 10	13,6	111	9,6	1,42	11,6
Na 15 Ca 10	9,8	197	14,1	0,70	13,9
Na 15 Sr 10	24,7	232	18,8	1,32	12,3
Na 15 Ba 10	47,0	321	27,2	1,72	11,8
K 15 Mg 10	15,6	203	30,6	0,51	6,7
K 15 Ca 10	12,7	161	35,1	0,36	4,6
K 15 Sr 10	12,4	109	39,8	0,31	2,8
K 15 Ba 10	14,4	128	48,2	0,30	2,7
Cs 15 Ba 10	29,5	n.b.	98,8	0,30	—
Na 10 Ca 15	14,0	n.b.	15,0	0,93	—
Na 20 Ca 5	8,6	n.b.	13,4	0,64	—
Libbey-Owens-Glas*)	20,0	n.b.	14,2	1,41	—

\*) Ungefähre Zusammensetzung in Gew.-%: 72,7 SiO<sub>2</sub>; 0,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,7 CaO; 4,0 MgO; 13,3 Alkalien.

Tabelle 4. Polarisierbarkeit und Radius der in den Gläsern eingebauten Kationen

Kation	Polarisierbarkeit nach FAJANS [10] in Å <sup>3</sup>	Radius nach DIETZEL [11] in Å
Na <sup>+</sup>	0,187	0,98
K <sup>+</sup>	0,888	1,33
Cs <sup>+</sup>	2,57	1,67
Mg <sup>2+</sup>	0,103	0,65
Ca <sup>2+</sup>	0,552	0,94
Sr <sup>2+</sup>	1,02	1,10
Ba <sup>2+</sup>	1,86	1,29

wechsel im einachsig beanspruchten Glasnetzwerk und um so niedriger wird die Zahl der Kationen, die sich nach dem Entlasten in Zwangszuständen befinden.

Die Gesamtheit der Deformationen des Netzwerkes durch Winkel- und Abstandsänderungen der Si-O-Si-Bindungen ist jedoch so gering, daß ein Einfluß auf die Mobilität der relativ leicht beweglichen Na<sup>+</sup>-Ionen (Richtungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit) [12] bei den bisher angewandten Belastungen nicht mit Sicherheit nachweisbar ist.

Der Autor dankt dem Vorstand der Deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung AG Delog für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

Herzlich gedankt sei auch Frau G. MILOŠEVIĆ-ŠEŠLIJA und Herrn W. BORUTTA für die experimentelle Unterstützung der Untersuchungen.

3. Literatur

[1] STIRLING, J. F.: Frozen strains in glass fibres. J. Soc. Glass Technol. 39 (1955) S. 134—144 T. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 35.]

[2] LONG, B., KANTZER, M. und ORLU, M.: Contribution aux méthodes d'obtention de verres fortement biréfringents. In: Travaux du IV<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Paris 1956. S. 292—295. [Ref. Glastechn. Ber. 32 (1959) S. 64.]

[3] BOTVINKIN, O. K. und ANANIČ, N. I.: Anomale Doppelbrechung und Glasstruktur. (Orig. russ.) Steklo i Keram. 16 (1959) Nr. 9, S. 6—11. [Ref. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 551.]

[4] KROGH-MOE, J.: Structure of boron oxide and alkali borate glasses. Physics Chem. Glasses 1 (1960) S. 26—31. [Ref. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 461.]

[5] GOLDSTEIN, M. und DAVIES, T. H.: Glass fibers with oriented chain molecules. J. Amer. ceram. Soc. 38 (1955) S. 223—226. [Ref. Glastechn. Ber. 29 (1956) S. 371.]

[6] BRÜCKNER, R. und KÄS, H.: Induzierte Orientierungsdoppelbrechung und struktureller Aufbau von Glasmelzen. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. 473—487.

- [7] MERKER, L.: Über die Festigkeit von Glasfasern verschieden starker Anisotropie. In: C. R. Symposium sur la Résistance mécanique du Verre et les Moyens de l'améliorer, Florenz 1961. Charleroi: Union Scientifique Continentale du Verre. S. 567–587.
- [8] CAIMANN, V.: Über den flächenhaften Eigenspannungszustand gezogener Tafelgläser. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 498–505.
- [9] HUGGINS, M. L. und SUN, K. H.: Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. J. Amer. ceram. Soc. **26** (1943) S. 4 bis 11.
- [10] FAJANS, K.: Über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. 1. Mitt. Allgemeine Einführung. Z. phys. Chem. **24 B** (1934) S. 103–154. Insbes. S. 118.
- [11] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 41–50, 81–86, 212–224.
- [12] MERKER, L.: Beobachtungen an anisotropen Gläsern. Vortrag auf der Gemeinschaftstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Erlangen 1967. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 490.] (50457)

DK 620.187:648.545:648.58:661.185:666.11.019.133:539.213.26:539.536

## Auflichtelektronenmikroskopische Aufnahmen von in Haushaltsgeschirrspülmaschinen entstandenen Glasoberflächenschäden

VON WOLFGANG TRIER, Frankfurt (Main), und HANS-ERNST SCHWIETE, Aachen

(Mitteilung aus der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), und dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 15. April 1969)

Im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe wurde das Verhalten von Gläsern in Haushaltsgeschirrspülmaschinen untersucht. Die nachfolgende Untersuchung der Oberflächen dieser Gläser mit einem Stereoscan-Gerät offenbarte Oberflächenschäden, deren Entstehungsursachen heute noch nicht angegeben werden können. Da es sich zum Teil um Oberflächenschäden handelt, die bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurden, sollen im folgenden die beobachteten Schäden angegeben werden. In allen Fällen handelt es sich um Gläser, die 400 Spülvorgänge erlitten haben. Als Spülmittel diente ein auf Polyphosphatbasis aufgebautes Markenspülmittel. Die Konzentration dieses Spülmittels und des Klarspülmittels entsprach den Spezifikationen der Spülmaschinenhersteller. Auch der Spülvorgang selbst und die Wasseraufbereitung wurden nach den Angaben der Maschinenhersteller gewählt.

### 1. Kratzer und Ritzspuren

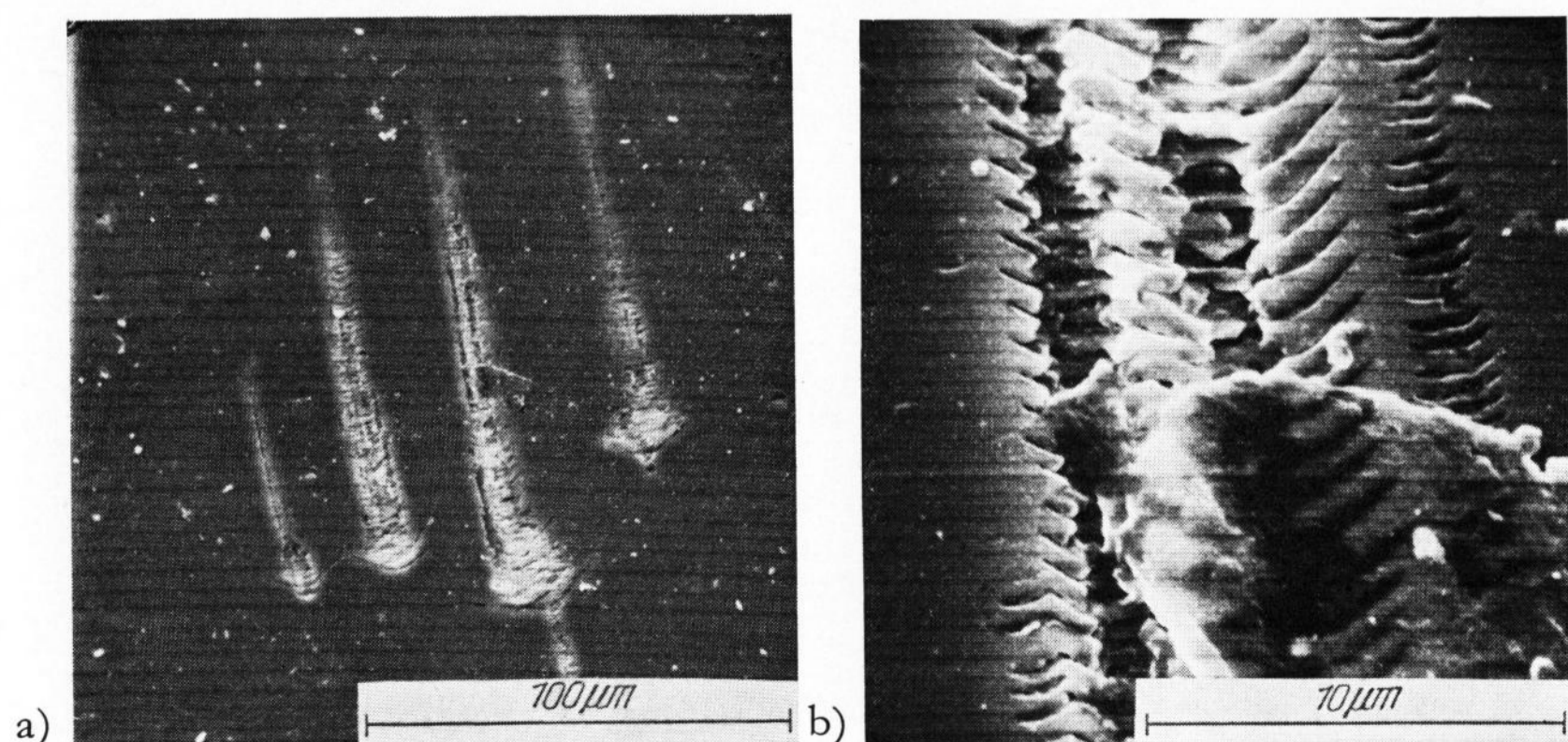
Ohne auffallende lokale Konzentration wurden statistisch über der Oberfläche der Glasgegenstände, mit dem bloßen Auge oft nur schwer erkennbar, Oberflächenschäden beobachtet, die als Kratzer oder Ritzspuren angesprochen werden können. Typisch für diese Oberflächenschäden ist eine breite Spur, die senkrecht zur Spurrichtung parallel verlaufende, nahezu äquidistant angeordnete Risse aufweist. Diese Risse sind im Randbereich alle gleichartig um rund  $45^\circ$  abgewinkelt (Bilder 1 a und b).

Charakteristisch für vereinzelt auftretende Kratzer ist, daß die Oberflächenverletzung breit und stark beginnt und kometenschweifartig ausläuft. Oberflächenschäden dieser Art finden sich auch in Bereichen, die wurmförmige und splittrige Oberflächenschäden aufweisen (Abschnitte 2. und 3.). Die Risse sind hier oft breiter als bei den vereinzelt auftretenden Kratzern. Die einzelnen Risse sind gerundet und breiter (Bilder 2 a und b).

Die beschriebenen Rißstrukturen sind vom Schleif- und Poliergang des Glases her grundsätzlich bekannt [1, 2].

### 2. Wurmformige Gräben

Vom Erscheinungsbild her heben sich Oberflächenschäden, die an stark wurmstichiges Holz erinnern, deutlich von den Kratzern und Ritzspuren ab. Die Glasoberfläche ist von einer Vielzahl von Gräben durchzogen, deren Anordnung kein richtiges System erkennen läßt (Bild 3a). Eine mikroskopische Bildvergrößerung (Bild 3b) zeigt eine nesterartige Anordnung. Die Gräben sind in einzelnen Bereichen parallel bzw. nahezu parallel verlaufende Kreisbögen, die oftmals von einer Schar anders ausgerichteter Kreisbögen durchschnitten und gekreuzt werden. In einzelnen Bildbereichen sind flache Mulden und Gräben zu erkennen, die als Vor- bzw. Endstadium dieser Oberflächenschädenart anzusprechen sind. Zwischen den einzelnen Glasarten und Oberflächenbehandlungen sind gewisse Unterschiede erkennbar. Beim Kalibarytglas ist eine Häufung



Bilder 1 a und b. Kratzspuren auf einem böhmischen Kristallglas, die mit bloßem Auge nicht sichtbar sind.

Bild 1 b ist eine Teilvergrößerung des Bildes 1 a.