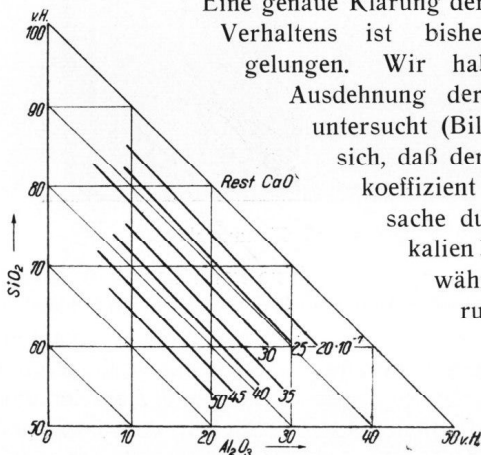
Bild 18. System: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{BaO}$.

bisher schwer zugänglich waren. Benötigt wurden derartige Gläser, deren Ausdehnungskoeffizient bis an das Quarzglas heranreicht, für die Einschmelzung der Stromzuführungen in die Quecksilberhochdrucklampen. Das Diagramm Kieselsäure-Tonerde-Kalk-Baryt (Bild 18) zeigt derartige Gläser. Zu erwähnen ist, daß hier, wie bei vielen anderen dieser hochschmelzenden Gläser, folgende Erscheinung auftritt: Erhitzt man zum Zwecke der Verarbeitung derartige Gläser in einer sehr heiß eingestellten Sauerstoff-Flamme, so tritt an der Oberfläche eine außerordentlich starke Blasenbildung bzw. ein Schäumen auf. Ein großer Teil der erschmolzenen Gläser wird dadurch für eine praktische Verwendung unbrauchbar.

Eine genaue Klärung der Gründe dieses Verhaltens ist bisher noch nicht gelungen. Wir haben auch die Ausdehnung derartiger Gläser untersucht (Bild 19). Es zeigt sich, daß der Ausdehnungskoeffizient in der Hauptsache durch die Erdalkalien beeinflusst wird, während die Änderung des Verhältnisses Kieselsäure zu Tonerde nur einen sehr geringen Einfluß ausübt.

Bild 19. Ausdehnungskoeffizienten α_{50} des Systems Kieselsäure — Tonerde — Kalk.

C) Weitere Entwicklung.

Mit den bisher entwickelten Oefen bzw. Maschinen lassen sich Quarzglasrohre bis zu einem Außendurchmesser von 10—15 mm maximal herstellen. Im Bau und in der Entwicklung sind weitere Anlagen, die es gestatten

werden, Rohr bis zu 30 und 40 mm Außendurchmesser herzustellen. Eine weitere Vereinfachung und Verbilligung der Rohre soll dadurch erreicht werden, daß das Einlegen des Bergkristalls in den Ofen sowie das Abschneiden und Sortieren der Rohre ebenfalls mechanisiert wird.

Zusammenfassung.

Die Entwicklung der Quecksilberhochdrucklampen bedingte die Herstellung von Quarzglasrohr in großer Menge bei großer Genauigkeit in den Abmessungen und niedrigem Preis. Nach einem allgemeinen Ueberblick über die bisherige Quarzglasherstellung wird ein neu entwickeltes Verfahren beschrieben, bei dem durch Verwendung von Molybdäntiegeln und Molybdänziehdüsen in einem elektrischen Ofen Quarzglas bzw. hochschmelzende Gläser erschmolzen und zu Röhren und Stäben gezogen werden.

Schrifttum.

- (1) M. P. Volarovich u. A. A. Leontieva, J. Soc. Glass Technol., 20 (1936), Nr. 79, S. 139—143. (Ref. Glastechn. Ber., 14 (1936), S. 463.)
- (2) DRP. 168 574, Bredel.
- (3) DRP. 175 385.
- (4) Z. Elektrochem., 1903, S. 847.
- (5) DRP. 179 570, Heraeus.
- (6) E. Zschimmer, „Das System Kieselerde, Quarzglas und Quarzglas, Silikastein“. Stuttgart, Verlag Enke, 1933, S. 28.
- (7) DRP. 172 476, Heraeus (Küch).
- (8) Deutsche Pat.-Anmeldung Z 22 913/32a, 35. Zotos, Verfahren zum Erschmelzen von schwerschmelzenden Stoffen, insbesondere SiO_2 .
- (9) DRP. 241 260, Silica Syndicate Ltd.
- (10) Deutsche Pat.-Anmeldung C 50 749, Corning Glass Works.
- (11) J. Bronn, „Der elektrische Ofen“. Halle, Verlag Wilhelm Knapp, 1910, S. 268.
- (12) DRP. 153 503.
- (13) The Electrochemist and Metallurgist, 1902, S. 107.
- (14) DRP. 543 957, Heraeus. (Ref. Glastechn. Ber., 10 (1932), S. 352.)
- (15) M. Pirani: Elektrothermie. Berlin, Verlag Springer 1930, S. 131.
- (16) Amerik. Pat. Nr. 778 286, Thomson.
- (17) DRP. 170 234, Bottomley u. Paget.
- (18) DRP. 174 509, Bottomley u. Paget.
- (19) DRP. 445 763, L. Pfannenschmidt.
- (20) DRP. 209 241 und 246 179, Vogel.
- (21) M. Pirani, a. a. O., S. 140.
- (22) DRP. 504 432, Deutsch-Englische Quarzschmelze. (Ref. Glastechn. Ber., 9 (1931), S. 57.)
- (23) B. Alexander-Katz, „Quarzglas, Quarzglas“, Braunschweig, Verlag F. Vieweg u. Sohn, 1919, S. 30.
- (24) DRP. 310 134, Hellberger.
- (25) Engl. Patent 252 747, British Thomson Houston Co.
- (26) Franz. Patent 585 213, S. A. Quartz et Silice.
- (27) Schweizer Patent 167 752, S. A. des Man. des Glaces, St. Gobain.
- (28) P. Günther: „Quarzglas“. Berlin, Verlag Springer 1911.
- (29) August Voelker, „Quarzglas und Quarzglas“. Bonn, Verlag Paul Rost & Co., G. m. b. H., 1910. (14 096)

DK 539.319 : 620.179 : 666.11 (045)

Ueber den Einfluß der inneren Spannungen im Glas auf dessen Widerstandsfähigkeit gegen scharfe Temperaturänderungen.

Von Milota Fanderlik.

(Mitteilung aus dem Glasforschungsinstitut in Königgrätz, Böhmen.)

(Eingegangen am 10. 7. 1940.)

I. Uebersicht der Meßmethoden.

Die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen scharfe Temperaturänderungen hängt von dessen physikalischen Eigenschaften ab, die hauptsächlich durch die chemische Zusammensetzung, teilweise aber auch durch die Wärme-

geschichte und den Oberflächenzustand bestimmt sind. Unter Voraussetzung einer guten Kühlung herrschen im Glas keine inneren Spannungen und der Assoziationszustand der Glasmoleküle erreicht einen stabilen Wert; in diesem Falle ist es möglich, die Abhängigkeit der

Widerstandsfähigkeit des Glases gegen schroffe Temperaturänderungen von dessen chemischer Zusammensetzung festzustellen. Es wurde eine ganze Reihe verschiedener Formeln zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit aus den von der chemischen Zusammensetzung abhängenden physikalischen Eigenschaften vorgeschlagen. Dabei wurde folgendes in Rechnung genommen: Wärmeausdehnung, Youngs Modul, Poissons Modul, Wärmeleitfähigkeit, Zugfestigkeit, spezifische Wärme, Modul R und K und andere. Die vorgeschlagenen Formeln entsprechen jedoch nicht genau den praktischen Messungen, vielleicht deswegen, weil die einzelnen Konstanten nicht am Glase gemessen, sondern nur nach verschiedenen Faktoren aus der chemischen Zusammensetzung des Glases berechnet wurden. Eine gute Uebersicht wurde von Morey (1) veröffentlicht; sie ist im folgenden Abschnitt kurz zusammengefaßt:

Winkelmann und Schott (2) haben den Koeffizienten der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturunterschiede auf Grund von Messungen an Glaswürfeln wie folgt definiert:

$$F = \frac{P}{\alpha E} \sqrt{\frac{K}{sc}} = B (\theta_1 - \theta_0), \quad [1]$$

wobei P = Zugfestigkeit, α = Koeffizient der linearen Wärmeausdehnung, E = Youngs Modul, K = Wärmeleitfähigkeit, s = Dichte, c = spezifische Wärme, B = eine Konstante, θ_1 = Glaskugeltemperatur vor der plötzlichen Abkühlung der Glasoberfläche auf die Temperatur θ_0 .

Everett (3) zieht eine Glaskugel in Betracht, deren Anfangstemperatur θ_1 ist und deren Oberflächentemperatur so rasch auf θ_0 sinkt, daß nur eine relativ sehr dünne Glasschicht in der Zeit bis zum Zerspringen ihre Temperatur ändert. Er leitet folgende Formel ab:

$$\theta_1 - \theta_0 = (1 - \sigma) \frac{P}{\alpha E} \quad [2]$$

wo σ den Poisson-Modul bedeutet.

Stott (4) führt eine andere Formel an. Er setzt einen spannungsfreien Körper voraus und stellt sich die Oberfläche desselben in drei Abschnitte geteilt vor. Der eine ist in enger Berührung mit einer die Wärme nicht leitenden Substanz, der zweite wird auf konstanter Temperatur θ_0 gehalten, der dritte wird plötzlich auf die Temperatur θ abgekühlt und auf dieser konstant gehalten. Das Glas springt in der Zeit t beim Temperaturunterschied θ_0 ; die Spannung beim Zerspringen ist = ζ .

$$(\theta - \theta_0) = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \varphi \left[\zeta, \sigma, \left(\frac{1}{l}\right) \sqrt{\frac{Kt}{sc}} \right] \quad [3]$$

$$(\theta_c - \theta_0) = \left(\frac{1}{\alpha}\right) F(\zeta, \sigma). \quad [4]$$

Die Formel [3] bestimmt die Zeit, in der bei gegebener Temperaturänderung das Glas springt, die Formel [4] definiert, ob die gegebene Temperaturänderung das Springen verursacht oder nicht. Diese Formel enthält im Gegensatz zu Winkelmann und Schott nicht die Wärmeleitfähigkeit des Glases.

In der Arbeit von Gould und Hampton (5) (6) wird für plötzliche Abkühlung von Bechergläsern, die heißes Paraffin enthalten, folgende Gleichung angeführt:

$$\theta_0 = \frac{P(1 - \sigma)}{\alpha E} \cdot \frac{1}{F(X, T)} \quad [5]$$

In dieser Gleichung bedeutet θ_0 = Temperaturunterschied beim Springen des Becherglases. Die Funktionen X und T sind zusammengesetzte Faktoren, die von der Größe und Form des Bechers, der Wärmeleitfähigkeit des Glases und einer dritten Konstante c (diese hängt

von der benützten Flüssigkeit ab) abhängig sind. Die beiden Autoren haben weiter den Zusammenhang zwischen der größten Wandstärke = 2b und dem Temperaturgradient θ abgeleitet:

$$\theta \sqrt{2b} = \text{Konst.} = B \quad [6]$$

Dieser Zusammenhang gilt für die Wandstärke von 0,9 bis 1,9 mm.

Warren (7) hat die Beziehung aus Formel [6] durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$B = \theta l^n \quad [7]$$

l = Wandstärke. Gould und Hampton haben für n den Wert 0,5 gefunden. Warren dagegen fand, daß sich n bei durchschnittlicher Stärke von 1,4 mm von 0,36 bis 0,4 ändert und bei der Stärke 1,1 mm den Wert 0,5 erreicht. Warren benützt lieber die lineare Gleichung

$$B = \theta + (l-1)A \quad [8]$$

wobei A = eine empirische Konstante der Größe $A = \frac{B}{3,75}$.

Knapp (8) benützte für Bechergläser die Gleichung

$$T = 404 (\log W - 0,7) \quad [9]$$

wobei W die thermische Widerstandsfähigkeit nach der Winkelmannschen und Schottschen Gleichung bedeutet.

In den letzten Jahren wurden Glasstäbe zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche Temperaturänderungen benützt. Die Form von Glasstäben ist sehr praktisch, die Stäbe werden ziemlich leicht auch aus kleineren Versuchsschmelzen hergestellt und auf gewünschte Länge zugeschnitten.

Hampton (6) hat häufig Spiralsprünge beobachtet, die ziemlich schwer zu sehen waren. Diese Beobachtung wurde von anderen Autoren nicht bestätigt. Gould und Hampton haben den Zusammenhang zwischen der Konstante B [Gleichungen 7, 8] für Bechergläser und der entsprechenden Konstante R für 3—4 mm starke Stäbe gefunden:

$$R = 1,33 B \quad [10]$$

Das Glass Standard Committee der Society of Glass Technology (9) hat Messungen an Glasstäben in verschiedenen Laboratorien verglichen. Die Stäbe waren 3—4, 4—5, 5—6 mm stark. Es wurde folgendes festgestellt:

„Das Abschmelzen der Kanten (am Ende der Stäbe) vermindert die Streuung der Meßergebnisse. Der Wärmestoß, der zum Sprung nötig ist, hängt von der Stabstärke ab. Eine Vergrößerung des Durchmessers um 1 mm führt eine Verminderung des Temperaturunterschiedes von 10—12° beim üblichen Kalknatronglas herbei. Die Methode liefert gute Ergebnisse bei gewöhnlichen Gläsern; bei resistenten Gläsern treten jedoch Schwierigkeiten auf, wenn der Temperaturunterschied mehr als 250° erreicht.“

Schönborn (10) unterscheidet die „technische Wärmewiderstandsfähigkeit“ (das Auftreten der ersten Sprünge) und die „wahre Wärmewiderstandsfähigkeit“ (das Auftreten der ersten Quersprünge). Das Abschmelzen der Kanten hat praktisch keinen Einfluß auf die wahre Widerstandsfähigkeit, vergrößert jedoch die technische und vermindert die Streuung der Ergebnisse. Die nicht gekühlten Stäbe weisen eine höhere Widerstandsfähigkeit als die gekühlten auf.

Murgatroyd (11) hat zur Prüfung der Wärmewiderstandsfähigkeit des Hohlglases eine Methode vor-

geschlagen, bei welcher kalte Glasgefäße mit heißer Flüssigkeit gefüllt werden.

Douglas (12) prüft die Widerstandsfähigkeit des Beleuchtungsglases dadurch, daß er auf die Leuchte, die unter normalen Bedingungen leuchtet, kaltes Wasser tropft. Mit wachsender Tropfengröße sinkt die Widerstandsfähigkeit des Glases. Die Prüfung des Glases in Form von Stäben lieferte ihm keine befriedigenden Ergebnisse.

Tabata und Moriya (13) haben folgende Formel abgeleitet:

$$\theta_c = \frac{P(1-\sigma)}{\alpha E} \cdot \frac{1}{F(hR)} \quad [11]$$

wo R = Radius und h eine Konstante bedeuten. Ferner gilt nach den genannten Autoren folgender Zusammenhang zwischen dem Stabdurchmesser und dem Temperaturunterschied beim Zerspringen θ_c :

$$\theta_c (R^m - nR) = c \quad [12]$$

Durch Messungen haben die Autoren für $m = 0,636$, $n = 0,528$, $c = 53,0$ gefunden (Messungen an Stäben von 30 mm Länge und 3,2–6,2 mm Durchmesser, mit abgeschmolzenen Kanten). In einer späteren Arbeit (14) sind die Ergebnisse einer Reihe von 30 Gläsern der allgemeinen Zusammensetzung xK_2O , $(1-x) Na_2O$, zB_2O_3 , $ySiO_2$ angegeben, wobei x , y , z die Zahl der betr. Moleküle bedeuten. Zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche Temperaturänderungen herrscht ein parabolischer Zusammenhang.

Für die folgende Untersuchung wurde die Methode der Prüfung von Stäbchen gewählt. Dieses Verfahren wurde auch von der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und von der Society of Glass Technology für den geplanten Internationalen Glaskongreß vorgeschlagen. Bei dieser Methode werden 3 cm lange Glasstäbe benützt, die bei Gläsern von mittlerer Widerstandsfähigkeit 0,5 cm, bei denen mit hoher Widerstandsfähigkeit 0,8 cm stark sind. Die Stäbe sollen schlierenfrei sein, dürfen keine Steinchen und womöglich keine Blasen enthalten. Der Durchmesser darf nicht mehr als um $\pm 0,02$ cm abweichen. Zur Prüfung braucht man 50 Stäbe, deren Länge mit einer Genauigkeit $\pm 0,1$ cm eingestellt ist. Die Enden müssen scharf abgeschnitten und die Kanten in einer sehr heißen Gasflamme abgeschmolzen werden. Nach dem Abschmelzen werden die Stäbe gekühlt, um spannungsfrei zu werden. Die Oberfläche der Stäbe darf nicht verletzt und verkratzt sein.

Die Stäbe werden dann in einem elektrischen Widerstandsofen, dessen Mittelzone auf einer Länge von mindestens 8 cm von konstanter Temperatur ist, erwärmt. Die Stäbe werden in einem massiven Kupferrevolver so gehalten, daß man sie nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur einzeln in das Kühlbad fallen lassen kann. Als Kühlbad dient Wasser (10 cm tief, 20°C). Der Wasserspiegel muß sich 15 cm unterhalb des unteren Randes des Ofens befinden. Die Stäbe werden im Wasser auf einem Asbestnetz aufgefangen, damit man sie leicht herausnehmen kann und ihre Oberflächenbeschädigung vermeidet. Im Ofen wird die Temperatur mittels eines geeichten Thermometers so gemessen, daß wirklich die wahre Stäbchentemperatur festgestellt wird.

Der Ofen (mit 5 Stäbchen) wird auf die Temperatur 1°C gebracht, die 75% der erwarteten, zum Springen der Stäbe nötigen, betragen soll. Nachdem die Temperatur 10 Minuten konstant gehalten wurde, läßt man ein

Stäbchen nach dem anderen ins Kühlbad fallen; die Stäbe werden dann herausgenommen, getrocknet und bei heller Beleuchtung aufmerksam untersucht, ob keine Sprünge entstanden sind. Die zurückgebliebenen 45 Stäbe werden nacheinander analog geprüft. Diejenigen, die nach der ersten Prüfung nicht gesprungen sind, werden bei einer um 5° höheren Temperatur geprüft usw., immer um 5° höher, bis alle Stäbe gesprungen sind. Gleichzeitig werden die Glashomogenität, die Sprungart und andere Merkmale aufgezeichnet. Die Wärmewiderstandsfähigkeit des Glases wird als durchschnittlicher, zum Springen erforderlicher Temperaturunterschied ausgedrückt.

II. Temperaturgradient beim Erwärmen oder Kühlen der Glasstäbe*).

a) Rasche Temperaturänderung der Glasoberfläche:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{R_m I_1(R_m)} \cdot e^{-\frac{kR_m^2 t}{a^2}} \cdot I_0\left(\frac{R_m x}{a}\right) \right\} \quad [13]$$

$$H = \frac{\theta - \theta_i}{\theta_i - \theta_f} \quad [14]$$

θ = Temperatur einer beliebigen Stelle, θ_1 = ursprüngliche gleichmäßige Glastemperatur, θ_i = konstante Oberflächentemperatur, k = Wärmeleitfähigkeit, gebrochen durch das Produkt der spezifischen Wärme und der Dichte, t = Zeit, a = halbe Glasstärke (Radius des Stabes), m = ganze Zahl, R_m = Wurzel der Gleichung $I_0(x) = 0$.

b) Lineare Oberflächenerwärmung:

$$\theta = ht - \frac{h}{4k} (a^2 - x^2) + \frac{2ha^2}{k} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{R_m^3 I_1(R_m)} \cdot e^{-\frac{kR_m^2 t}{a^2}} \cdot I_0\left(\frac{R_m x}{a}\right) \quad [15]$$

Ist t im Vergleich mit a groß, kann der letzte Teil dieser Gleichung als sehr klein vernachlässigt werden. Der Temperaturgradient ist dann durch eine Parabel gegeben und die betreffende Gleichung für diesen stabilen Zustand lautet:

$$\theta = ht - \frac{h}{4k} (a^2 - x^2) \quad [16]$$

c) Durch den Temperaturgradient bewirkte Spannungen:

$$F_a = \frac{\alpha h (a^2 - 2x^2)}{8k(e-f)} \quad (\text{axiale Spannung}) \quad [17]$$

$$F_r = \frac{\alpha h (a^2 - 2x^2)}{16k(e-f)} \quad (\text{radiale Spannung}) \quad [18]$$

$$F_t = \frac{\alpha h (a^2 - 3x^2)}{16k(e-f)} \quad (\text{tangentielle Spannung}), \quad [19]$$

wobei α = linearer Wärmeausdehnungskoeffizient, h = Temperaturänderung in °C (beim Erwärmen positiv, beim Kühlen negativ) a = Radius des Stabes, x = Entfernung vom Mittelpunkt (Stabachse).

Die Wärmedurchgangszahl

$$k = \frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{spez. Wärme} \cdot \text{Dichte}} \quad [20]$$

$$e = \frac{1}{3R} + \frac{1}{9K}; \quad f = \frac{1}{6R} - \frac{1}{9K}; \quad (e-f) = \frac{1}{6R} + \frac{1}{9K}$$

R = Festigkeitsmodul, K = Kompressionsmodul.

d) Phasendifferenz:

Wird im polarisierten Licht ein Glasstab in dessen Achsenrichtung durchgemessen, so ist die Ableitung der

* Nach Adams und Williamson (15).

Doppelbrechung ziemlich einfach. Die axiale Spannung verursacht keine Aenderung und die Phasendifferenz hängt nur von dem Unterschied zwischen der radialen und der tangentialen Spannung ab. Ist die spezifische Doppelbrechung B, so kann man schreiben:

$$A_n = B \cdot \frac{2a \cdot hx^2}{16k(e-1)} \quad [21]$$

Benützt man die mittleren Glaskonstanten ($\alpha = 79 \cdot 10^{-7}$, $k = 0,004 \text{ cm}^2/\text{sec}$ oder $0,24 \text{ cm}^2/\text{min}$), so gilt:

$$A_n = B \cdot 3,4 \cdot hx^2 \quad [22]$$

Für B kann man durchschnittlich 2,8 einsetzen.

Wird aber ein Glasstab senkrecht zu dessen Achse durchgemessen, so ist die gemessene Phasendifferenz durch die Axialspannung (in der senkrecht zur Blickrichtung und in der Achsenrichtung liegenden Ebene) verursacht. Nach der Substitution und nach dem Integrieren nach einer Sehne bekommt man:

$$\frac{\delta}{N} = b - b^3 + \sqrt{1-b^2} \left(\frac{2}{3} + \frac{b}{2} - \frac{8b^2}{3} \right) + \left(-\frac{b}{2} + \frac{b^3}{4} \right) \ln \frac{1 + \sqrt{1-b^2}}{1 - \sqrt{1-b^2}} \quad [23]$$

wobei δ = Phasendifferenz parallel zur Sehne, die um x von der Stabachse entfernt ist, $b = \frac{x}{a}$, a = Radius.

$$N = \frac{a h B a^3}{8(e-1)k} \quad [24]$$

Beim stabilen Zustand, wenn die Glasstange mit konstanter Geschwindigkeit erwärmt oder abgekühlt wird und wenn t (Zeit) groß ist (langsame Erwärmung oder Kühlung), ist der Temperaturgradient nach der Gleichung [16] gegeben. Für rasche Kühlung (z. B. beim Abschrecken) gelten diese Voraussetzungen nicht. Der Temperaturgradient zwischen der abgeschreckten Glasoberfläche und den inneren Glasschichten ist im ersten Augenblick groß, läßt aber nach und nähert sich der Parabelform [Gleichung 16].

Taro Moriya und Kozo Tabata (16) haben den Einfluß von inneren Spannungen im Glas auf dessen Widerstandsfähigkeit gegen scharfe Temperaturänderungen untersucht. Sie haben Glasstäbe folgender molekularen Zusammensetzung geprüft: 0,75 Na_2O , 0,25 K_2O , 2,5 B_2O_3 , 11,0 SiO_2 . Die Stäbe waren 30 mm lang und ihre Endkanten abgeschmolzen. Die Widerstandsfähigkeit hängt von der Phasendifferenz so ab, daß mit der wachsenden Phasendifferenz auch die Widerstandsfähigkeit wächst, anfangs ziemlich rasch, später nur langsam. Als Phasendifferenz wird die gesamte, senkrecht zur Stäbchenachse gemessene Doppelbrechung benützt.

Besborodov (17) hat Glasstäbe verschiedener Stärke, aber derselben chemischen Zusammensetzung, untersucht. Gleichzeitig hat er gefunden, daß die ungekühlten Stäbe eine um rd. 40% höhere Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturänderungen besitzen, als die gekühlten.

Auch Schönborn (10) hat darauf hingewiesen, daß ungekühlte Stäbe größere Widerstandsfähigkeit besitzen, als die gekühlten.

III. Praktischer Teil.

Zur Untersuchung des Einflusses von inneren Spannungen im Glas auf dessen Widerstandsfähigkeit gegen scharfe Temperaturänderungen wurde die im Jahre 1938 von der Society of Glass Technology der Internationalen Glaskommission vorgelegte Methode verwendet. Sie wurde auf die Weise modifiziert,

daß von allen Glassorten (auch von solchen mit großer Widerstandsfähigkeit) durchwegs 0,5 cm starke Stäbe untersucht wurden.

Die Arbeit sollte folgendes feststellen:

1. Die Abhängigkeit des Bruches während der Vorbereitung der Stäbe durch Abschrecken in einer geeigneten Kühlflüssigkeit von der Temperatur des Glases vor der Kühlung und von der Temperatur des Kühlbads.

2. Die Abhängigkeit der Widerstandsfähigkeit gegen scharfe Temperaturänderungen von inneren Spannungen bei drei Glassorten verschiedener Wärmeausdehnung.

3. Feststellung der optimalen inneren Spannung für alle drei Glassorten, um die beste Wärmewiderstandsfähigkeit beim kleinsten Bruchprozent während des Abschreckens zu gewinnen.

Es wurden drei Glassorten folgender Zusammensetzung benützt:

Glas I:	Glas II:	Glas III:
67,0% SiO_2	70,0% SiO_2	75,0% SiO_2
3,0% B_2O_3	8,0% B_2O_3	8,0% B_2O_3
3,6% Al_2O_3	6,0% Al_2O_3	5,0% Al_2O_3
7,4% CaO	4,4% CaO	2,0% CaO
16,8% Na_2O	2,5% ZnO	9,5% Na_2O
2,2% K_2O	8,4% Na_2O	0,5% K_2O
	0,6% K_2O	

(Die chemischen Zusammensetzungen wurden nach der Gemengezusammensetzung berechnet. Dies ist zulässig, da die chemische Zusammensetzung in dieser Untersuchung nicht in Rechnung genommen wird und nur als Charakterangabe der Gläser dient.)

Die Wärmeeigenschaften der Gläser wurden mittels des Differentialdilatometers (System Chevenard) mit automatischer mechanischer Registrierung gemessen. Folgende Konstanten wurden aus den Differentialkurven berechnet:

- Mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient im Bereiche von 20° bis 400° C (α).
- Erweichungstemperatur des Glases (T_1).
- Transformationstemperatur des Glases (T_2).
- Die tiefste Temperatur, bei der noch durch Abschrecken innere Spannungen entstehen können (T_3).

Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tafel 1 zusammengestellt:

Tafel 1.				
Glas Nr.	$\alpha \cdot 10^7$	T_1	T_2	T_3
I	102,9	578	560	490
II	52,8	615	580	400
III	42,4	530	508	380

Vorbereitung der Stäbe.

Die Stäbe wurden nach dem Durchmesser sortiert (0,5 cm) und Stücke, die keine Blasen, merkbare Schlieren, Steinchen oder andere Fehler aufwiesen, ausgesucht und auf 30 mm lange Stücke mittels einer Feile zugeschnitten. Nur diejenigen Stäbe, die glatt abgebrochen waren, wurden zur Prüfung benützt. Die Endkanten wurden in einer heißen Gasflamme so abgeschmolzen, daß die Kanten ihre Schärfe verloren haben. Je 50 Stäbe von allen drei Glassorten wurden in einem elektrischen Kühlöfen gekühlt; die Kühlung in fertigen Stäben wurde im polarisierten Licht überprüft.

Alle restlichen Stäbe, die keiner Kühlung unterzogen worden waren, wurden in folgender Weise verarbeitet. Die Stäbe wurden in einem horizontalen elektrischen Röhrenofen auf verschieden hohe Temperatur erwärmt. Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermolements gemessen. Der Ofen war so aufgestellt, daß man nach dem Erreichen der gewünschten Tempera-

tur (diese wurde 10 Minuten konstant gehalten) durch Umkippen des Ofens in vertikale Lage die Stäbe in das Kühlbad fallen lassen konnte. Dabei wurde folgendes in Rechnung genommen:

- a) die Temperatur der Stäbe im Ofen, also direkt vor dem Abschrecken,
- b) die Temperatur des Kühlbads.

Die Temperatur vor dem Abschrecken wurde weiter in der Form (T_1-x) angegeben, wobei $x = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ$ und 20° gewählt wurde und T_1 die Erweichungstemperatur des Glases bedeutet. Die so vorbereiteten Glasstäbe wurde in einem Spannungsprüfer mittels Kompensators durchgemessen. Die Messungen wurden senkrecht zur Stabachse durchgeführt. So wurde also die gesamte Phasendifferenz für 0,5 cm starke Stäbe festgestellt. So gemessene Werte eignen sich recht gut dazu, um die relative Abhängigkeit (um welche es sich in dieser Untersuchung handelt) der Widerstandsfähigkeit des Glases gegen scharfe Temperaturänderungen von inneren Spannungen ausdrücken zu können. Tabata und Moriya haben auch diesen Wert der Phasendifferenz in ihrer Arbeit benützt.

Die Phasendifferenz ist im Weiteren in Millimikron je 0,5 cm starke Stäbe angegeben. Das Kühlbad besteht aus einer Mischung von 25% Mineralöl (Automobilöl Marke „Mogul“) und 75% Talg. Die Mischung wurde in einem Pyrex-Becherglas elektrisch geheizt und die Temperatur mittels eines geeichten Thermometers gemessen. 5 cm unterhalb der Oberfläche des Bades war ein mit Asbest bedecktes Drahtnetz eingehängt.

Zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit wurde die im Bild 1 dargestellte Apparatur benützt.

Meßergebnisse.

1. Bruch (in %) bei der Herstellung der Glasstäbe durch Abschrecken. Die Ergebnisse sind in den Tafeln 2—4 zusammengestellt. Die Tafeln enthalten auch die durchschnittliche Phasendifferenz bei den so bereiteten Stäbchen und die Grenzen, in denen die Phasendifferenz bei den gegebenen Temperaturen schwankt.

Tafel 2.

Glas I.

Temperatur des Kühlbads in °C

Temperatur vor dem Abschrecken	150			200			250		
	Bruch v. H.	µm	Mittel µm	Bruch v. H.	µm	Mittel µm	Bruch v. H.	µm	Mittel µm
T_1	10	440—490	463	8	430—497	459	6	428—480	452
T_1-5	12	405—485	450	10	391—490	451	8	397—481	439
T_1-10	15	375—450	413	13	357—433	388	9	340—450	393
T_1-20	18	274—382	327	15	282—334	311	13	267—342	310
T_1-15	20	92—169	121	19	75—146	109	15	81—148	115

Tafel 3.

Glas II.

T_1	4	365—440	405	3	360—446	410	3	349—449	391
T_1-5	5	324—427	378	5	336—415	371	4	312—384	364
T_1-10	6	292—349	330	6	304—344	328	6	285—331	311
T_1-15	9	202—260	237	9	188—251	216	7	194—246	221
T_1-20	13	unter 70	—	11	unter 70	—	10	unter 70	—

Tafel 4.

Glas III.

T_1	3	340—410	385	3	344—402	379	2	324—392	371
T_1-5	4	312—411	364	4	328—396	370	2	324—392	348
T_1-10	5	281—334	307	6	280—325	296	3	269—311	290
T_1-15	8	206—277	246	6	218—263	241	4	213—270	252
T_1-20	9	unter 70	—	7	unter 70	—	6	unter 70	—

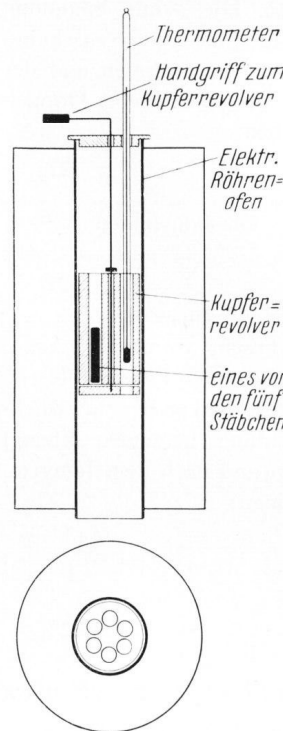


Bild 1. Schema des Ofens zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit des Glases gegen scharfe Temperaturänderungen.

Bei den Temperaturen T_1 und T_1-5 wurden die Stäbe 10 Minuten lang bei konstanter Temperatur gehalten, bei den Temperaturen T_1-10 und T_1-15 dagegen 20 Minuten und bei der Temperatur T_1-20 30 Minuten. Nachher wurden die Stäbchen im Kühlbad abgeschreckt. Die angeführten Ergebnisse wurden durch Prüfungen an 50—100 Stäbchen gewonnen; dadurch können die Schwankungen einiger Werte erklärt werden, da eine noch größere Zahl von Messungen und völlig homogenes Glas nötig wäre, um ganz genaue Ergebnisse zu bekommen. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Bruchmenge hängt von den physikalischen Eigenschaften des Glases ab. Glas mit hoher Wärmeausdehnung (Glas I) liefert große Bruchverluste, Glas mit geringer Wärmeausdehnung dagegen kleine Bruchverluste.

2. Bei ein und derselben Glassorte hängt der Bruchverlust nicht nur von der Temperatur, bei der die Stäbe vor dem Abschrecken temperiert werden, sondern teilweise auch (allerdings in kleinerem Maße) von der Temperatur des Kühlbads ab. Bei der Erweichungstemperatur des Glases ist die Bruchmenge am kleinsten, mit sinkender Temperatur der Stäbe vor dem Abschrecken wächst auch die Bruchmenge. Je höher die Temperatur des Kühlbads, desto geringer ist die Bruchmenge, jedoch nicht in so hohem Maße, wie bei der Änderung der Stäbchentemperatur.

3. Die Größe der inneren Spannung hängt von den beiden Temperaturen in umgekehrter Folge als die Bruchmenge ab. Höhere Kühlbadtemperatur gibt schwächere Spannung (Phasendifferenz), höhere Glastemperatur vor dem Abschrecken ergibt Glas mit höheren inneren Spannungen.

4. Gläser von großer Wärmeausdehnung weisen bei sonst gleichen Bedingungen größere Spannungen auf als Gläser von geringer Wärmeausdehnung.

Die Ergebnisse sind graphisch in den Bildern 2 und 3 dargestellt. Bild 2 stellt die Abhängigkeit der Bruchmenge von der Glastemperatur der Stäbe und von der

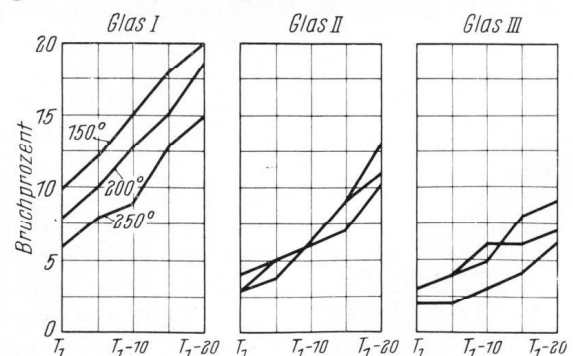


Bild 2. Abhängigkeit der Bruchmenge von der Glastemperatur (T_1 bis T_1-20) und von der Kühlbadtemperatur (150, 200 u. 250°).

Temperatur des Kühlbads dar. Nur beim Glas I sind alle drei Kurven für die Kühlbadtemperaturen getrennt, bei den zwei anderen Gläsern kreuzen sich die Kurven. Dies ist durch die Streuung der einzelnen Ergebnisse verursacht. Man kann aber doch aus den Kurven die oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten ableiten.

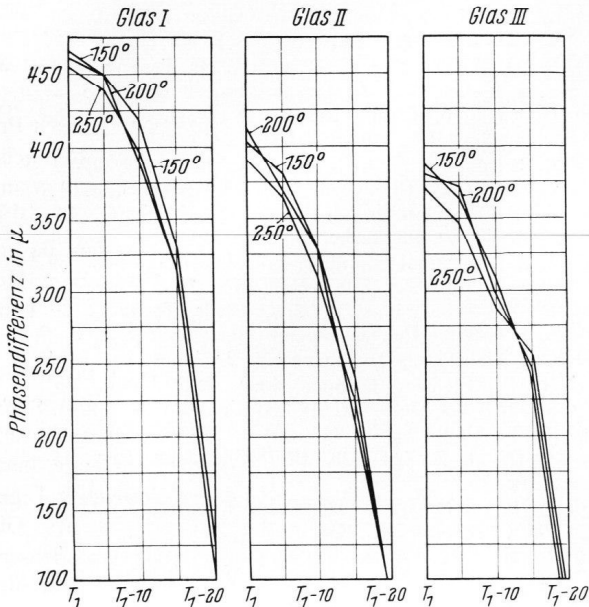


Bild 3.

Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Glastemperatur (T_1 bis T_1-20) und von der Kühlbadtemperatur (150, 200 und 250°).

Bild 3 stellt die Abhängigkeit der Phasendifferenz in den Stäben von den beiden Temperaturen dar. Bei allen drei Gläsern sind die drei Kurven für Kühlbadtemperaturen fast identisch. Die Unterschiede sind nur teilweise durch die Temperatur, größtenteils aber durch die Streuung der Meßergebnisse bedingt. Bei allen drei Gläsern können die drei Kurven durch eine einzige ersetzt werden; die Temperatur des Kühlbads hat also in den Grenzen der Messungen keinen großen Einfluß auf die Größe der inneren Spannung im Glas; dagegen hat die Glastemperatur vor dem Abschrecken einen großen Einfluß.

2. Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturänderungen: Die Widerstandsfähigkeit wurde an den gekühlten und abgeschreckten Stäbchen mittels der oben erwähnten Methode gemessen. Da die Anzahl von Stäben mit gleicher Phasendifferenz nicht immer dieselbe war (die Stäbe wurden vorher in Gruppen von gleicher Phasendifferenz sortiert), ist es erforderlich, die Genauigkeit der Ergebnisse nach der Zahl der Stäbe zu beurteilen. Die Meßergebnisse sind in den Tafeln 5—7 für einzelne Glassorten zusammengestellt. Da der großen Streuung wegen eine sehr große Zahl von Einzelmessungen durchgeführt wurde, enthalten die Tafeln nicht alle gemessenen Werte, sondern nur die Mittelwerte und als Maß der Streuung den Höchstwert und den niedrigsten Wert. Gleichzeitig ist auch die Zahl der Stäbe (als Genauigkeitsmaßstab) angegeben.

Die Zahlenergebnisse der Tafeln 5—7 sind graphisch im Bild 4 dargestellt. Aus den Tafeln und aus den Kurven im Bild 4 können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Bei allen drei Sorten von geprüften Gläsern steigt mit wachsender Phasendifferenz (innerer Spannung) auch die Widerstandsfähigkeit gegen schroffe Temperaturänderungen. Bei kleinen Spannungen steigt die Widerstandsfähigkeit ziemlich rasch, bei größeren weniger.

Tafel 5.

Glas I.

Phasendifferenz in Millimikron	Wärme­wider­stands­fä­hig­keit in °C			Zahl der Stäbe
	Minim.	Maxim.	Mittel	
0	120	135	123	47
121	156	173	165	11
127	157	169	161	8
327	192	226	208	17
410	191	232	218	29
450	207	234	222	19
465	211	231	223	23

Insgesamt (auch mit den in dieser Tafel nicht angeführten Messungen) wurden 248 Stäbe gemessen.

Tafel 6.

Glas II.

0	171	203	194	50
237	263	320	298	14
260	281	316	297	10
330	280	334	319	22
378	291	348	325	21
390	303	351	326	17
405	302	367	331	35

Insgesamt (auch mit den in dieser Tafel nicht angeführten Messungen) wurden 307 Stäbe gemessen.

Tafel 7.

Glas III.

0	193	231	220	44
240	302	355	331	17
253	301	359	334	8
297	312	270	349	14
354	319	379	351	18
366	334	368	355	17
378	339	393	351	15
386	327	381	350	19

Insgesamt (auch mit den in dieser Tafel nicht angeführten Messungen) wurden 227 Stäbe gemessen.

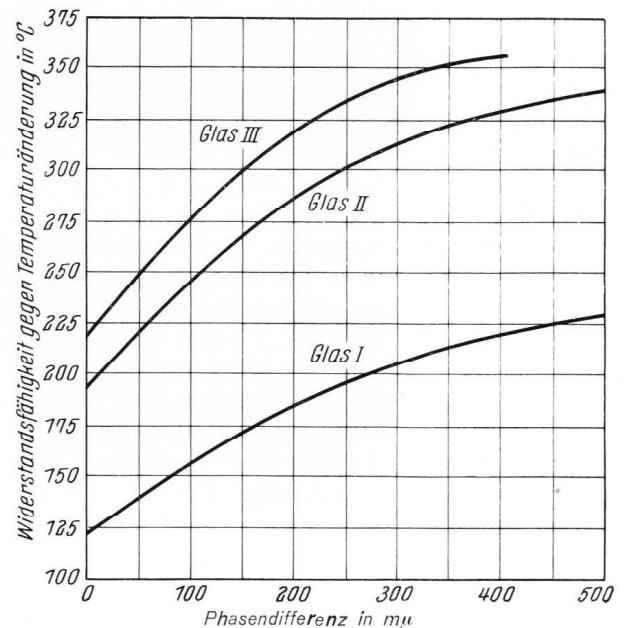


Bild 4.

Abhängigkeit der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturänderung von der Phasendifferenz in Millimikrons der Gläser I—III.

Wird die Phasendifferenz 400 $m\mu$ als Basis genommen, so steigt die Widerstandsfähigkeit beim Glas I (Wärmeausdehnungskoeffizient $102,9 \cdot 10^{-7}$) von 123° auf 220°, d. i. 1,8 x; beim Glas II (Wärmeausdehnungskoeffizient $52,8 \cdot 10^{-7}$) von 194° auf 328°, d. i. 1,69 x; beim Glas III (Wärmeausdehnungskoeffizient $42,4 \cdot 10^{-7}$) von 220° auf 354°, d. i. 1,6 x.

2. Je kleiner der Wärmeausdehnungskoeffizient des Glases ist, desto höher ist auch die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Temperaturunterschiede (spannungsloses Glas). Durch das Abschrecken kommt man auch zu absolut höherer Widerstandsfähigkeit bei Gläsern, die schon

ohne Abschrecken widerstandsfähig waren. Die relative Erhöhung ist jedoch größer bei weniger resistenten Gläsern, als bei hochresistenten (dieselbe Doppelbrechung vorausgesetzt).

3. Da die Bruchgefahr bei gleicher Phasendifferenz während der Herstellung (Abschrecken) bei resistenten Gläsern (von kleiner Wärmeausdehnung) kleiner ist, als bei weniger resistenten Gläsern, gelangt man mit Gläsern, deren Wärmeausdehnung gering ist, leichter zu hoher Wärmewiderstandsfähigkeit und geringerer Bruchmenge. Handelt es sich um eine äußerst hohe Wärmeresistenz, so kann man diese nur durch Wärmebehandlung bereits ihrer chemischen Zusammensetzung nach resistenter Gläser erreichen.

4. Bei gewöhnlichen, nicht resistenten Gläsern kann man ziemlich leicht durch Wärmebehandlung bis zur Qualität von „ungehärteten“ resistenten Gläsern gelangen (dabei auch mechanische Resistenz gewinnen) und billigeres Glas ohne B_2O_3 (oder nur mit ganz kleinen Mengen) benutzen.

5. Der Bruchgefahr wegen ist es ratsam, das Tempern (vor dem Abschrecken) bei einer dem Erweichungspunkt naheliegenden Temperatur durchzuführen. Dabei erzielt man auch die größte Phasendifferenz und die höchste Widerstandsfähigkeit gegen schroffe Temperaturänderungen.

Schrifttum.

- (1) G. W. Morey, Properties of Glass, New York, 1938. (Bespr. Glastechn. Ber., 17 (1939), S. 160.)

- (2) A. Winkelmann u. O. Schott, Wiedemanns Ann. Physik., 51 (1894), S. 730—746.
 (3) Hovestadt-Everett, „Jena Glass“, New York, 1902.
 (4) V. H. Stott, J. Soc. Glass Technol., 8 (1924), S. 139 bis 148. (Ref. Glastechn. Ber., 3 (1925/26), S. 97.)
 (5) C. E. Gould u. W. M. Hampton, J. Soc. Glass Technol., 14 (1930), S. 188—204. (Ref. Glastechn. Ber., 8 (1930), S. 421.)
 (6) W. M. Hampton, J. Soc. Glass Technol., 20 (1936), S. 461—474. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 361.)
 (7) W. J. A. Warren, J. Soc. Glass Technol., 14 (1930), S. 313—329. (Ref. Glastechn. Ber., 9 (1931), S. 237.)
 (8) O. Knapp, Keram. Rdsch., 39 (1931), S. 459—462. (Ref. Glastechn. Ber., 10 (1932), S. 227.)
 (9) E. Seddon, J. Soc. Glass Technol., 20 (1936) S. 498 bis 510. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 362.)
 (10) H. Schönborn, J. Soc. Glass Technol., 20 (1936), S. 475—497; Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 57—70.
 (11) J. B. Murgatroyd, J. Soc. Glass Technol., 20 (1936), S. 511—516. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 362.)
 (12) R. W. Douglas, J. Soc. Glass Technol., 20 (1936), S. 517—523. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 363.)
 (13) K. Tabata u. T. Moriya, J. Amer. ceram. Soc., 17 (1934), S. 34; J. Soc. chem. Ind. Japan, 36 (1933), S. 557 B bis 576 B. (Ref. Glastechn. Ber. 12 (1934), S. 207.)
 (14) K. Tabata u. T. Moriya, J. Soc. Glass Technol., 20 (1936), S. 524—529. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 363.)
 (15) L. H. Adams u. E. D. Williamson, J. Franklin Inst., 190 (1920), S. 597, 835.
 (16) T. Moriya u. K. Tabata, J. Soc. Glass Technol., 21 (1937), S. 232—234. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 365.)
 (17) M. A. Besborodov, Glashütte, 60 (1930), S. 361 bis 364.

(14 178)

DK 535.399 : 535.81 : 666.22 (045)

Glaswahl für optische Zwecke.

Von Hans Schulz, Wetzlar.

(Eingegangen am 26. 3. 1940.)

Schon Abbe hat darauf hingewiesen, daß nur bei Vorhandensein von Gläsern mit weitgehend veränderlichen optischen Eigenschaften den Forderungen zu genügen ist, die beim Bau optischer Instrumente gestellt werden. Was vor nunmehr 70 Jahren erkannt wurde, trifft auch heute noch zu. Selbst wenn man berücksichtigt, daß durch die Arbeiten Otto Schotts die Zahl der optischen Gläser beträchtlich erweitert worden ist, so ist doch demgegenüber zu beachten, daß auch die Anforderungen hinsichtlich der Leistung und der Güte optischer Systeme gestiegen sind. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn sich immer wieder der Wunsch geltend macht, neben den hinsichtlich des Bereiches der Brech- und Zerstreuungswerte beschränkten Gläsern Kristalle oder andere nichtglasige Stoffe zu verwenden, bei denen extreme optische Eigenschaften häufiger, aber vor allem günstigere Durchlässigkeitseigenschaften zu finden sind.

Hierbei ist nicht nur an Abbildungsoptik mit großen Gesichtsfeldern und großem Oeffnungsverhältnis zu denken, sondern schon bei Fernrohrobjectiven kommt man in Schwierigkeiten, wenn man bei Verwendung der üblichen Glasarten allen Anforderungen genügen will, die sich aus den heute üblichen großen Oeffnungsverhältnissen ergeben. Während man um die Jahrhundertwende als größtes Oeffnungsverhältnis für verkittete Objective 1:5 annahm, findet man neuerdings vielfach Objective mit einem Oeffnungsverhältnis von 1:3, das durch den Wunsch nach immer helleren Handfernrohren bedingt ist.

Es handelt sich einerseits um die Auswahl von Gläsern mit geeignetem Dispersionsverlauf, durch den die

Farbfehlerreste vermindert werden können, andererseits um Glaspaare, die bei den erwähnten weitgeöffneten Objectiven eine Verkittung zulassen, ohne daß eine Rückwirkung auf die sonstigen Abbildungsfehler eintritt.

Die erste Frage ist schon frühzeitig bearbeitet worden. Die Hartmannsche Formel gibt eine gute Grundlage für die Beurteilung der Glaspaare in Hinsicht auf die Hebung des Farbfehlers. Erst neuerdings hat H. Slevogt¹⁾ wieder auf die Bedeutung dieser Beziehung hingewiesen und hat die Konstanten für alle im neuen Glaskatalog verzeichneten Schmelzen angegeben. Ob aber diese Glaspaare für verkittete Achromate geeignet sind, steht noch dahin. Durch die Forderung einer bestimmten Brennweite sind nach der einfachen Achromasiebedingung die Teilbrechkräfte gegeben. Für die Verkittung muß Gleichheit der inneren Krümmungen gefordert werden, so daß zur Erfüllung der noch verbleibenden Seidelschen Bedingungen S (1) und S (2), für die Beseitigung des Oeffnungsfehlers und die Erfüllung der Sinusbedingung, eine bestimmte Beziehung zwischen den Brechkräften einerseits, den Farbenzerstreuungswerten der Gläser eines Paares andererseits bestehen muß.

Lösungen für die Aufgabe, die Konstruktionsdaten einfacher Fernrohrobjective zu finden, sind in verschiedenster Form angegeben worden. Fast ausnahmslos ist aber der Weg folgender: man geht von zwei vorhandenen Gläsern aus und ermittelt für diese die Krümmungen, die, falls die Innenwerte verschieden sind, durch trigo-

¹⁾ H. Slevogt, Z. Instrumentenkde., 60 (1940), S. 37—48. (Ref. Glastechn. Ber., 18 (1940), H. 3, S. 78.)