

- [10] ASTM Designation C 338—54 T.: Tentative method of test for softening point of glass. (Siehe [3], S. 40—42.)
- [11] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Oberflächenspannung überwindet die Viskosität. Der „Mobilitätspunkt“ als aussichtsreiche Materialkonstante des Glases. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 172—173.
- [12] LILLIE, H. R.: A method for measuring the flow point of glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **35** (1952) S. 149—155. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 273.]
- [13] TIEDE, R. L.: Viscosimeter for measuring glass viscosity by means of flow through an orifice. *J. Amer. ceram. Soc.* **38** (1955) S. 183—186.
- [14] OKAWARA, S.: A simple method of viscosity measurement of highly viscous liquid. *J. ceram. Assoc. Japan* **58** (1950) S. 87—90. [Ref. *J. Amer. ceram. Soc.* **34** (1951) H. 2 S. 35 und Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1951) S. 274.]
- [15] DIETZEL, A. und BRÜCKNER, R.: Aufbau eines Absolutviskosimeters für hohe Temperaturen und Messung der Zähigkeit von Borsäure für Eichzwecke. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 455—467.
- [16] POOLE, J. P.: An empirical treatment of viscosity data and its application to quality control in the glass industry. *Glass Ind.* **30** (1949) S. 19—20, 56—57. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 311.]
- [17] OCHOTIN, M. W.: Bestimmung der Viskosität des Glases nach Nomogrammen. (Orig. russ.) *Steklo i Keram.* 1947, Nr. 11, S. 8—9. [Ref. *Glastechn. Ber.* **24** (1951) S. 230.]
- [18] VOGEL, H.: Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Z.* **22** (1921) S. 645—646.
- [19] FULCHER, G. S.: Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **8** (1925) S. 339—355, 789—794. [Ref. *Glastechn. Ber.* **5** (1927/28) S. 76.]
- [20] TAMMANN, G. und HESSE, W.: Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. anorg. allg. Chem.* **156** (1926) S. 245—257.
- [21] ROBINSON, H. A. und PETERSON, CH. A.: Viscosity of recent container glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **27** (1944) S. 29—138. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 308.]
- [22] LILLIE, H. R.: Die Zähigkeit des Glases. Ein Überblick. *Proc. Internat. Comm. Glass* **2** (1955) S. 34—44.
- [23] EIPeltauer, E. und JANGG, G.: Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer Natrium-Silikatgläser I u. II. *Kolloid-Z.* **142** (1955) S. 77—84; **143** (1955) S. 83—92.
- [24] LE CHATELIER, H.: Sur la viscosité du verre. *C. R. Acad. Sci.* **179** (1924) S. 517—521. [Ref. *Glastechn. Ber.* **3** (1925/26) S. 57.]
- [25] WARD, A. G.: The viscosity of pure liquids. *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) S. 88—97.
- [26] STANWORTH, J. E.: Some new views on the nature of glass. *J. Soc. Glass Technol.* **21** (1937) S. 442—449. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 236.]
- [27] SHEPPARD, S. E.: The relation of fluidity of liquids to temperature. *Nature* **125** (1930) S. 489—490.
- [28] SHEPPARD, S. E. und HOUCK, R. C.: The fluidity of liquids, I: The relation of fluidity to temperature. *J. Rheol.* **1** (1930) S. 349—371.
- [29] GUZMANN, J. *An. Soc. españ. Fís. Quím.* **11** (1913) S. 353.
- [30] DUNN, J. S.: A simple kinetic theory of viscosity. *Trans. Faraday Soc.* **22** (1926) S. 401—405.
- [31] JENCKEL, E.: Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Schmelzen. *Z. phys. Chem. (A)* **184** (1939) S. 309—319. [Ref. *Glastechn. Ber.* **17** (1939) S. 256.]
- [32] DOUGLAS, R. W.: The flow glass. *J. Soc. Glass Technol.* **33** (1949) S. 138—162. [Ref. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 50.]
- [33] WINTER-KLEIN, A.: Evolution de la viscosité du verre en fonction de la température. *Verr. et Réfract.* **7** (1953) Nr. 4, S. 217—227. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 368.]
- [34] ANDRADE, E. N.: Theory of viscosity of liquids. *Phil. Mag.* **17** (1934) S. 497—511, 698—732.
- [35] EYRING, H.: Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. chem. Phys.* **4** (1936) S. 283—291.
- [36] ROST, U.: Das Viskositäts-Temperaturverhalten von Flüssigkeiten. *Kolloid-Z.* **142** (1955) S. 132—150. (28418)

DK 620.17:666.15:666.17:666.188:666.1.038.3

Die Wärmestößprüfung von Glas und Glasgefäßen.

Von LOTHAR H. LEHNERT, Düsseldorf-Gerresheim.

(Eingegangen am 18. Dezember 1956.)

Unter den verschiedenen Prüfmöglichkeiten für die Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit des Glases ist die Abschreckprüfung ausgewählt und genormt worden. Nach DIN 52 325 wird der Werkstoff „Glas“ an Hand von wohl definierten Proben, die spannungsfrei sein müssen, geprüft. Nach DIN 52 321 wird der Einfluß der Form des Glasgegenstandes auf die Temperaturwechselbeständigkeit untersucht. Es wird darauf hingewiesen, daß mit dieser Prüfung nicht nur die Wärmestößfestigkeit bestimmt wird sondern unter bestimmten Bedingungen auch der Spannungszustand des Glases im Hohlkörper als schädlich oder günstig beurteilt werden kann.

1. Einleitung.

In einem Glase entstehen beim Anwärmen oder Abkühlen Spannungen, die mit steigender Temperaturdifferenz oder bei größeren Temperatursprüngen so groß werden können, daß sie zum Bruch des Glases führen. Wie jeder Werkstoff, besitzt auch Glas gegenüber thermischen Beanspruchungen eine bestimmte Widerstandsfähigkeit, die man auf die unterschiedlichste Weise bestimmen kann. Die Wärmestößfestigkeit des Glases hängt sowohl von der Form und den Abmessungen des Prüflings als auch von der Glaszusammensetzung und der Art der Temperaturbeanspruchung ab. Wie später noch gezeigt wird, muß man zwischen der reinen Werkstoffprüfung, also der Bestimmung der Widerstandsfähigkeit des Glases gegenüber thermischen Beanspruchungen und der technologischen Prüfung, den Festigkeitsuntersuchungen gefertigter Glasgegenstände gegenüber Temperaturbeanspruchungen unterscheiden.

2. Die verschiedenen Prüfverfahren.

Glas besitzt eine geringere Zug- als Druckfestigkeit und geht daher in der Regel beim Auftreten von Zug-

spannungen zu Bruch. Aus diesem Grunde arbeiten sämtliche Prüfverfahren ausschließlich so, daß Zugspannungen an der Oberfläche erzeugt werden. Dies erreicht man entweder durch eine kontinuierlich ansteigende Temperaturdifferenz im Glase oder durch eine plötzliche Abschreckung der Oberfläche.

Alle Versuche mit kontinuierlich ansteigender Temperaturdifferenz benötigen viel Zeit, haben aber den Vorteil, daß sie gut reproduzierbare Werte ergeben. Eine kontinuierlich ansteigende Temperaturdifferenz bei Hohlkörpern mit wenigstens einer Öffnung erzeugt man, indem man das mit Wasser gefüllte Hohlglas in ein Wasserbad stellt und das Bad oder das Wasser im Hohlglas auf konstanter Temperatur hält, während das eine oder andere mit einem Heizkörper aufgeheizt wird. Die Oberfläche mit tieferer Temperatur, je nach den Umständen die innere oder äußere Oberfläche, wird dann unter Zugspannungen gesetzt, die mit steigender Temperaturdifferenz wachsen und schließlich zu einem Bruch des Hohlglases führen.

Diese Prüfung eignet sich aber nicht für geschlossene Hohl- und Massivglaskörper, da man die erforderlichen

Temperaturdifferenzen über den Glasquerschnitt nicht erzeugen kann. Daher kann man die geschlossenen Glaskörper nur mit Hilfe eines Wärmestoßes, d. i. eine Abschreckung, prüfen. Der Glaskörper wird in geeigneter Weise in einem Wasserbad oder in einem Ofen bei einer bestimmten Temperatur durchgewärmt und anschließend in ein Bad mit niedrigerer Temperatur getaucht. In seltenen Fällen wird man auch die innere Oberfläche eines geschlossenen Hohlglaskörpers zu prüfen haben. Man muß ihn in diesem Fall in ein heißes Wasser- oder Ölbad tauchen, wodurch man seine innere Oberfläche unter Zug setzt.

Bei Flaschen und Glasrohren hat man offene Hohlgläser vorliegen, bei denen man sowohl die äußere wie innere Oberfläche prüfen kann. Praktisch ist es aber nur in seltenen Fällen möglich, in einem Prüfvorgang beide Oberflächen gleichzeitig auf Zug zu beanspruchen.

Die äußere Oberfläche eines Hohlglases wird unter Zugspannungen gesetzt, wenn man das mit heißem Wasser gefüllte und durchgewärmte Gefäß in ein kaltes Bad taucht, oder wenn man heißes Wasser in das Hohlglas einfüllt und die äußere Oberfläche durch Luft oder in einem Wasserbad auf konstanter niedriger Temperatur hält.

Füllt man in ein bei einer bestimmten Temperatur durchgewärmtes Gefäß kaltes Wasser ein, so erzeugt man an seiner inneren Oberfläche Zugspannungen. Hierbei findet man aber, daß die Form der Hohlgläser das Prüfungsergebnis stark beeinflusst, da je nach der Größe der Mündungen die Einfüllmenge des kalten Wassers recht unterschiedlich ist und da die Art, wie der Wasserstrahl im ersten Augenblick auf die innere Oberfläche auftrifft, zu erhöhten und undefinierbaren Spannungsspitzen führen kann. Zu besseren Ergebnissen gelangt man deshalb, wenn das mit kaltem Wasser gefüllte Gefäß in ein Bad mit heißem Wasser eingetaucht wird, also entgegengesetzt dem Versuch der Abschreckung der äußeren Oberfläche nach ASTM [39] oder DIN 52 321 [52] verfahren wird.

Verschiedentlich werden auch die Glasgefäße zuerst mit heißem Wasser gefüllt, nach bestimmter Zeit wieder entleert und anschließend mit kaltem Wasser gefüllt. Bei einer derartigen Prüfung wird zuerst die äußere und dann die innere Oberfläche auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber thermischen Beanspruchungen untersucht.

Im Bestreben, den Prüfvorgang zu vereinfachen und von subjektiven Einflüssen möglichst freizumachen, hat man unter den verschiedenen Prüfmöglichkeiten den Abschreckversuch ausgewählt. Auch aus den vielen Hinweisen in den einzelnen Veröffentlichungen geht hervor, daß die Abschreckprüfung allgemein bevorzugt wird [24, 26, 28, 29, 39, 47, 48, 49, 50, 52].

3. DIN 52 325 als Werkstoffprüfung.

Die Frage der Temperaturwechselbeständigkeit von Gläsern wurde anfangs ausschließlich für den Werkstoff Glas gestellt, indem man prüfte, welchem Temperaturwechsel Gläser verschiedener Zusammensetzung widerstehen können.

Die erste Arbeit dieser Richtung stammt von WINKELMANN und SCHOTT [1]. Sie sind zu folgendem thermischen Widerstandskoeffizienten des Glases gekommen:

$$F = \frac{\sigma_B}{\alpha \cdot E} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\gamma \cdot c_p}}$$

Hierin bedeuten:

- F = thermischer Widerstandskoeffizient
- σ_B = Zugfestigkeit
- α = linearer Ausdehnungskoeffizient
- E = Elastizitätsmodul
- λ = Wärmeleitfähigkeit
- c_p = spezifische Wärme
- γ = spezifisches Gewicht.

Die Untersuchungen wurden an würfelförmigen Prüfkörpern durchgeführt. Später benutzte man auch Körper anderer Form, z. B. Kugeln [47], bis man sich schließlich allgemein für entsprechende Untersuchungen auf die Verwendung von Stäbchen [19, 23, 52] einigte.

Die Erscheinungen, die bei der Temperaturwechselbeanspruchung von Stäbchen auftreten, sind eingehend diskutiert worden, und es wurde gezeigt, daß nachstehende Einflußgrößen bedeutungsvoll sind:

- Ausdehnungskoeffizient
- Wärmeleitzahl
- Elastizitätsmodul
- Poisson-Konstante
- Zugfestigkeit.

Über die Art der Prüfung berichten TABATA und MORIYA, SCHÖNBORN und SEDDON [17, 19, 23, 45, 46]. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen wurde das Prüfverfahren für den Werkstoff Glas in DIN 52 325 [48] festgelegt, zu dem nachfolgend noch einige Erläuterungen gegeben werden.

Es sollen 20 Proben mit einem Durchmesser von $6,0 \pm 0,2$ mm und einer Länge von 30 ± 2 mm sorgfältig entspannt werden. Leider wird nicht ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die zu untersuchenden Proben vollkommen spannungsfrei sein müssen, und daß eine einfache Kontrolle mit einem optischen Spannungsprüfer nicht ausreicht. Denn bei dieser thermischen Beanspruchung werden die äußeren Oberflächen der Stäbchen unter Zug gesetzt, der bei einer bestimmten Höhe einen Riß oder Sprung in der Oberfläche auslöst. Sind aber die zu untersuchenden Stäbchen irgendwie vorgespannt und sei es nur an der Oberfläche, so sind sie nicht spannungsfrei. Solche Proben führen zu anderen Ergebnissen als Stäbchen ohne jegliche Spannung. Dieser Einfluß kann aber durch entsprechende Vorbehandlung weitgehend ausgeschaltet werden, während andere Störungen z. B. solche, die von Oberflächenfehlern oder der Verschmelzung der Stabenden herühren, sich nicht ohne weiteres eliminieren lassen.

Die mittlere Abschrecktemperatur wird aus den Temperaturen gebildet, bei denen die einzelnen Proben gesprungen sind. Allein diese Angabe ist recht ungenau, da sie keinen Aufschluß gibt, bei welcher tiefsten und höchsten Temperatur noch Stäbchen gesprungen sind. Es sollte also auch hier die mittlere quadratische Abweichung berechnet werden [42]. Sie kann Werte bis zu 10% des Mittelwertes erreichen. Mit dieser Standardabweichung läßt sich dann leicht angeben, in welchen Grenzen der berechnete Mittelwert Vertrauen verdient. Der prozentuale Genauigkeitsbereich der mittleren Abschrecktemperatur von 20 Proben wird bei einer statistischen Sicherheit $S = 95\%$ nie 4,5% überschreiten, wenn die ermittelte Standardabweichung unter 10% vom Mittelwert liegt.

Es sind also nicht ohne weiteres die vorangegangenen Versuche als hinfällig zu bezeichnen, wenn bei Schieds-

und Kontrollprüfungen eine Abweichung der Mittelwerte über 10% festgestellt wird. Wünschenswert wäre es allerdings, in solchen Fällen mit Hilfe von statistischen Methoden zu klären, ob zwischen den über 10% auseinanderfallenden Ergebnissen eine echte Diskrepanz besteht.

Für Schiedsprüfungen sollte man 50–60 Proben nehmen. Die Stäbchen, die bei sehr kleinen und sehr großen Temperaturdifferenzen springen, sogenannte Außenseiter oder Ausreißer, beeinflussen das Ergebnis kaum. Wenn man deshalb diese Außenseiter bei der Bestimmung des Mittelwertes wegläßt, kann sich die mittlere Abschrecktemperatur zwar um einige Grade erhöhen, doch ist dieser Unterschied wegen der starken Streuung der Einzelwerte unbedeutend und, wie sich statistisch nachweisen läßt, meist rein zufällig. Der Vorteil einer größeren Anzahl von Proben drückt sich dadurch aus, daß der Mittelwert in der Regel auf 2,0–2,5% genau angegeben werden kann.

In dem Normblatt wird verlangt, daß der erste Versuch mit 80° C Abschrecktemperatur durchgeführt wird. Dies dürfte aber nicht unbedingt erforderlich sein wie ein von SCHÖNBORN mitgeteilter Versuch [46] zeigt: Von einem Glase lagen genügend Stäbchen vor, so daß die Abschrecktemperatur in einem Versuch mit 70 Stäbchen bei fortlaufend steigender Temperaturdifferenz um 10° C ermittelt wurde, d. h. bis alle Stäbchen zersprungen waren. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden für jede Abschreckung jeweils 70 unbenutzte Stäbchen abgeschreckt. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse und die kennzeichnenden Werte zusammengefaßt. Ein signifikanter Unterschied zwischen diesen beiden Messungen besteht nicht. In der Spalte (4) wurde der Bruch von Spalte (3) fortlaufend aufaddiert, der sich mit der Spalte (2) ungefähr deckt. Daraus erkennt man, daß bei einer höheren Temperaturdifferenz auch alle Stäbchen springen, die schon bei niedrigerer Temperatur zu Bruch gegangen wären.

Tabelle 1. Ergebnisse der Abschreckprüfung nach SCHÖNBORN [46].

Ofentemperatur	Bruch bei stets neuen Stäbchen je 70 Stck.	Bruch bei wiederholtem Abschrecken von 70 Stck.	Bruch v. 70 Stck.
(1)	(2)	(3)	(4)
140	2	5	5
150	5	4	9
160	24	13	22
170	31	18	40
180	51	11	51
190	64	10	61
200		6	67
210		2	69
220		1	70
Mittelwert	170,3° C	173,7° C	
Standardabweichung	13,7° C	18,1° C	
Vertrauensbereich des Mittelwertes	± 3,4° C	± 4,3° C	

Wenn die Abschreckfestigkeit des Glases als Werkstoffeigenschaft geprüft wird, ist neben den genormten Abmessungen auch jede einzelne Probe auf ihren Spannungszustand zu untersuchen. Es dürfen nur vollkommen spannungsfreie Proben verwendet werden, wenn man die Abschrecktemperatur als Materialeigenschaft ermitteln will.

4. DIN 52 321 als technologische Prüfung.

Bei der systematischen Bearbeitung der Temperaturwechselbeständigkeit des Glases um 1930 befaßten sich die deutschen Forscher in erster Linie mit der Temperaturwechselbeständigkeit des Glases, während die englische Schule die Wärmestofffestigkeit von Glasgefäßen untersuchte.

Überraschenderweise war man anfangs der Ansicht, auf eine Prüfung der jeweils erzeugten Glasgegenstände verzichten zu können und versuchte statt dessen einen Normal-Prüfkörper in Form eines Becherglases einzuführen, der für die Prüfung eigens in der erforderlichen Stückzahl hergestellt werden mußte [6]. Über diese Becherprüfung ist eingehend gearbeitet worden. So berechnete man den Einfluß der Wanddicke auf die Wärmestofffestigkeit und gab ein mathematisches Gesetz für ihre Abhängigkeit an. Aus den Ergebnissen wurden sogar additive Konstanten zur Berücksichtigung des Einflusses der Glaszusammensetzung abgeleitet.

Für die in Platten auftretenden Spannungen leiteten GOULD und HAMPTON [6] eine Formel ab und zeigten, daß diese für große Plattendicken identisch wird mit der von STOTT [3] abgeleiteten Formel:

$$\Theta = \frac{\sigma_B (1 - \mu)}{\alpha E}$$

Θ = Temperaturdifferenz

σ_B = Zugfestigkeit

μ = POISSONSche Konstante

α = linearer Ausdehnungskoeffizient

E = Elastizitätsmodul.

Ein Ergänzung dieser Arbeit brachte WARREN [7], der eine andere Formel für den Einfluß der Wanddicke ableitete.

Weitere Arbeiten [12, 13, 14, 28, 30] befaßten sich mit dem Einfluß der Kühlung, mit der Abnahme der Temperaturwechselbeständigkeit bei gleicher Temperaturdifferenz aber steigender Ausgangstemperatur und der Art der Probenauswahl.

Im Jahre 1932 trat erstmals MURGATROYD hervor, der sich seitdem besonders eingehend mit den Fragen der Wärmestoffprüfung befaßte. Er berichtete [10] über die Aufgaben der einzelnen Prüfverfahren. Durch die Innendruckprüfung werden hauptsächlich die Hals- und Schulterpartien einer Flasche, durch die Schlagfestigkeitsprüfung vorwiegend die Schlagstelle und durch die Wärmestoffprüfung der Boden und die bodennahen Teile der Wand beansprucht. An Hand seiner Untersuchungen zeigte er, daß bei einer Heißwasserprüfung mit langsam steigender Wassertemperatur besonders gut reproduzierbare Werte gefunden werden. Trotzdem setzte sich dieses Prüfverfahren nicht durch.

ROLAND und TREBLER [26] behaupteten, daß bei einer Wiederholung der Abschreckprüfung eine Ermüdung der Flaschen eintritt. Nach MURGATROYD [11] treten im Laufe von 3 Monaten keine Alterserscheinungen ein. Allgemein wird jedoch, wie auch aus der Diskussion zu dieser Arbeit hervorgeht, mit einer, wenn auch mäßigen, Alterung gerechnet.

Parallel zu diesen vorwiegend experimentellen Arbeiten geht der Versuch, die Spannungsverteilung in Glasgefäßen rechnerisch zu behandeln [2, 3, 7, 9, 16, 17, 23, 35, 36]. Ansätze hierzu finden sich nicht

nur in den älteren Untersuchungen über die Temperaturwechselbeständigkeit des Werkstoffes Glas, sondern auch in der ersten Veröffentlichung von GOULD und HAMPTON [6]. Einige spezielle Fälle der Spannungsverteilung, die für Hohlgläser bedeutungsvoll sind, behandelte PRESTON [30], eine Arbeit, die von MURGATROYD [31] diskutiert wurde, insbesondere spielte hierbei die Frage der Temperatur in der Wand eine Rolle. Schließlich stellte MURGATROYD [34] die bisherigen Kenntnisse über die theoretischen Grundlagen der Temperaturwechselbeständigkeit von Glasgefäßen nochmals zusammen.

Auf Grund der Annahme, daß Bruch nur dann eintritt, wenn an einer Stelle die Zugfestigkeit überschritten wird, werden fünf Fälle diskutiert.

1. Hohlger Zylinder mit dünner Wand
2. Hohlger Zylinder mit dicker Wand
3. Glasstäbe
4. Offenes Ende eines Zylinders
5. Geschlossenes Ende eines Zylinders.

ISKEN [44] gibt für die tangentielle Zugspannung in der Außenfläche eines innen beheizten Rohrabschnittes folgende Formel an:

$$\sigma_t = \alpha \cdot E \Delta T \left(\frac{1}{2} - \frac{s}{6 \cdot r_m} \right) \frac{m}{m-1}$$

σ_t = tangentielle Zugspannung

E = Elastizitätsmodul

α = linearer Ausdehnungskoeffizient

ΔT = Temperaturdifferenz

$$s = \frac{r_a - r_i}{r_m} \text{ (Wandstärke)}$$

m = POISSONSche Zahl

$$r_m = \frac{r_a + r_i}{2}$$

r_a = äußerer Radius

r_i = innerer Radius

und zeigt, daß die Wärmespannungen für die ebene Wand immer höher liegen, als die für das zylindrische Rohr. Für eine 50 cl Bierflasche bleibt z. B. die tangentielle Zugspannung in der Außenfläche um etwa 3% unter der der ebenen Wand.

Im Gegensatz hierzu berechnete QUEST [51] die tangentialen Spannungen an der Außen- und Innenwandung gem.:

$$\sigma_{ti} = \alpha \cdot E \Delta T (1 + w/6) / 2 \cdot m / (m - 1)$$

$$\sigma_{ta} = \alpha \cdot E \Delta T (-1 + w/6) / 2 \cdot m / (m - 1)$$

σ_{ti} = tangentielle Spannung innere Oberfläche

σ_{ta} = tangentielle Spannung äußere Oberfläche

E = Elastizitätsmodul

α = linearer Ausdehnungskoeffizient

ΔT = Temperaturdifferenz

$$w = \frac{r_a - r_i}{r_m} \text{ (Wandstärkenverhältnis)}$$

m = POISSONSche Zahl

$$r_m = \frac{r_a + r_i}{2}$$

r_a = äußerer Radius

r_i = innerer Radius.

Die Spannungen für die ebene Platte sind

$$\sigma_{ti} = \sigma_{ta} = E \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot \frac{m}{2(m-1)}$$

Bei dünnwandigen Zylindern wie den Milchflaschen ist $w = 0,048$ bis $0,075$ und die Spannungsverhältnisse um $0,8$ bis $1,3\%$ größer als an einer ebenen Platte. Unter der Voraussetzung, daß sich die Spannungsverhältnisse an einer ebenen Platte nicht wesentlich von denen eines zylindrischen Rohrabschnitts unterscheiden, werden nur dann die theoretisch berechneten und die experimentell gefundenen Werte übereinstimmen, wenn das Glas der Platte oder im Rohrabschnitt vollkommen spannungsfrei ist. Ein Spannungszustand oder ein Spannungsverlauf im Glas kann also nur für ein ursprünglich spannungsfreies Glas berechnet werden. Praktisch wird aber ein Hohlglas nicht ohne Spannungen im Glas hergestellt, weil es entweder unrentabel oder unvorteilhaft ist. Selbst wenn man beim Hohlglas bei der üblichen spannungsoptischen Untersuchung in der Durchsicht keine Spannungen beobachtet, können die nicht berücksichtigten zwei Achsen des Glases unter Spannungen stehen. Ausschlaggebend für die Abschreckfestigkeit eines Hohlglases sind aber die Spannungszustände der Oberfläche, die bei einer thermischen Behandlung unter Zug gesetzt werden.

PRESTON [41] weist darauf hin, daß der spannungsoptische Effekt mit der Spannungsverteilung nicht gleichbedeutend zu sein braucht. Schon bei der Untersuchung des Werkstoffes Glas ändert sich mit dem Spannungszustand bzw. der Art der Kühlung die Abschreckfestigkeit. So wird sie erhöht, wenn die Proben unter Druck verspannt sind [46].

In der Praxis werden Hohlgläser immer wieder durch Erwärmung oder Abkühlung beansprucht. Es entstehen dann auf den kälteren Oberflächen Zugspannungen, wenn sie vorher spannungsfrei waren. Hätten diese Oberflächen vorher aber unter Druck gestanden, müßten diese Druckspannungen erst abgebaut werden. Es könnten im Glase erst dann Zugspannungen auftreten, wenn die mit der Temperaturdifferenz erzeugten Zugspannungen größer als die Druckspannungen sind.

Ist man also in der Lage, dem Glas eines Gefäßes eine bestimmte Vorspannung zu geben, so kann man ohne weiteres seine Widerstandsfähigkeit gegenüber thermischen Beanspruchungen erhöhen. Die in DIN 52 321 [52] festgelegte Abschreckprüfung dient also in erster Linie dazu, beurteilen zu können, wie stark ein Hohlglas thermisch beansprucht werden kann, oder inwieweit es für Zwecke herangezogen werden kann, bei denen seine äußere Oberfläche auf Zug beansprucht wird. Sie kann aber unter bestimmten Bedingungen und entsprechender Erweiterung zur Bestimmung eines schädlichen Spannungszustandes des Glases in einem Hohlkörper herangezogen werden.

Spannungsoptisch ist es recht schwierig den dreiaxigen Spannungszustand eines Glasgefäßes zu untersuchen und zu entscheiden, ob er günstig oder schädlich für einen Hohlkörper ist. Grundsätzlich besteht aber die Möglichkeit, dem Glase eines Hohlkörpers einen solchen dreidimensionalen Spannungszustand zu geben, daß seine Festigkeit erhöht wird. Dabei ist es aber nicht ausgeschlossen, daß er ein über der geltenden Norm liegendes Spannungsbild zeigt. Hier hilft die Abschreckprüfung nach DIN 52 321 weiter. Denn sie zeigt an, ob die Oberflächenspannungen des Glases bruchbegünstigend oder bruchhemmend sind. In welcher Form die Abschreckprüfung noch zu erweitern ist, um

Aussagen über einen schädlichen Spannungszustand machen zu können, wird in einem späteren Bericht gezeigt.

Heute hat sich allgemein die Auffassung durchgesetzt, daß man zwar den Werkstoff Glas mit Hilfe von spannungsfreien Glasproben in Form von Stäbchen nach DIN 51 325 prüfen kann, daß es aber unerläßlich ist, die Abschreckprüfung auch an den gefertigten Gegen-

ständen durchzuführen [39, 50, 52], wobei diese Prüfung den späteren Betriebsbeanspruchungen entsprechen muß [22]. Es darf also z. B. ein Hohlglas, das in der Praxis an seiner inneren Oberfläche auf Zug beansprucht wird, nicht mit einer Abschreckung der äußeren Oberfläche geprüft werden, sondern die bei der Prüfung erzeugten Spannungen müssen denen der praktischen Beanspruchungen entsprechen.

5. Schrifttum.

- [1] WINKELMANN, A. und SCHOTT, O.: Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. *Ann. Phys. Chem.* **51** (1894) S. 730—746.
- [2] HOVESTADT, H.: *Jenaer Glas*. Jena: Fischer 1900, S. 255.
- [3] STOTT, V. H.: The thermal endurance of glass. I. *J. Soc. Glass Technol.* **8** (1924) S. 139—147. [Ref. *Glastechn. Ber.* **3** (1925/26) S. 97.]
- [4] GEHLHOFF, G. und THOMAS, M.: The brittleness of opal glass. *J. Soc. Glass Technol.* **11** (1927) S. 347—362. [Ref. *Glastechn. Ber.* **7** (1929/30) S. 150.]
- [5] O. Verf.: A provisional standard test for the thermal endurance of glass. *J. Soc. Glass Technol.* **14** (1930) Proc. S. 160—163.
- [6] GOULD, C. E. und HAMPTON, W. M.: The thermal endurance of glass. *J. Soc. Glass Technol.* **14** (1930) S. 188—204. [Ref. *Glastechn. Ber.* **8** (1930) S. 421.]
- [7] WARREN, J. A.: The thermal endurance of glass. *J. Soc. Glass Technol.* **14** (1930) S. 313—329. [Ref. *Glastechn. Ber.* **9** (1931) S. 237.]
- [8] BESBORODOV, M. A.: Die thermische Widerstandsfähigkeit des Glases. *Glashütte* **60** (1930) S. 361—364. [Ref. *Glastechn. Ber.* **9** (1931) S. 471.]
- [9] KNAPP, O.: Die thermische Widerstandsfähigkeit der Gläser. *Keram. Rundschau* **39** (1931) S. 459—462. [Ref. *Glastechn. Ber.* **10** (1932) S. 227.]
- [10] MURGATROYD, J. B.: The testing of commercial glassware. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 5—17. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 175.]
- [11] MURGATROYD, J. B.: The effect of age on the strenght of commercial glassware. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 350—359. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 175.]
- [12] BOWMAKER, E. J. C. und CAUWOOD, J. D.: Bulk samples for the testing of glass containers. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 22—33. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 176.]
- [13] BOWMAKER, E. J. C. und CAUWOOD, J. D.: The testing of glassware, with special reference to glass containers. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 34—42. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 176.]
- [14] FLINT, F. C. und LYLE, A. K.: Statistical methods for the routine testing of bottles. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 360—374.
- [15] GOODING, E. J.: Investigations on the Tensile Strength of Glass. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 145—170. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 292.]
- [16] MURGATROYD, J. B.: The strength of glass. *J. Soc. Glass Technol.* **17** (1933) S. 260—272.
- [17] TABATA, K. und MORIYA, T.: On the thermal endurance of glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **17** (1934) S. 34—38. [Ref. *Glastechn. Ber.* **13** (1935) S. 101.]
- [18] PARTRIDGE, J. H.: Resistant glasses for modern electric discharge lamps. *J. Soc. Glass Technol.* **19** (1935) S. 266—278. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 73.]
- [19] SEDDON, E.: A proposed standard thermal endurance test based on the use of glass rods. A report of the Standards Committee of the Society of Glass Technology. *J. Soc. Glass Technol.* **20** (1936) S. 498—510. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 362.]
- [20] HAMPTON, W. M.: The thermal endurance of glass. *J. Soc. Glass Technol.* **20** (1936) S. 461—474. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 361—362.]
- [21] MURGATROYD, J. B.: Thermal endurance tests for glassware. *J. Soc. Glass Technol.* **20** (1936) S. 511—516. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 362—363.]
- [22] DOUGLAS, R. W.: The thermal endurance of glass articles. *J. Soc. Glass Technol.* **20** (1936) S. 517—523. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 363.]
- [23] SCHÖNBORN, H.: Allgemeine Verfahren zur Bestimmung der Wärmefestigkeit der Glasmasse. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 57—70. (Engl. Fassung: *J. Soc. Glass Technol.* **20** (1936) S. 475—497.)
- [24] MEYER, K. und STRANSKY, H.: Beitrag zur Feststellung der Abschreckfestigkeit von Glas. *Sprechsaal* **70** (1937) S. 414. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 26.]
- [25] SCHÖNBORN, H.: Der Einfluß des zum Erhitzen benutzten Flüssigkeitsbades auf die Wärmefestigkeit von Gläsern. *Sprechsaal* **70** (1937) S. 301—302.
- [26] ROLAND, C. T. und TREBLER, H. A.: Thermal shock resistance of milk bottles. *J. dairy sci.* **21** (1938) S. 575 bis 583. [Ref. *Glastechn. Ber.* **20** (1942) S. 22.]
- [27] MOREY, G. W.: *Properties of glass*. New York: Reinhold Publ. Corp. 1938, S. 342—349. — 2. Aufl. 1954. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 104.]
- [28] ROBERTSON, E. D. J.: Some notes on the variation with temperature range of the resistance of glass containers to thermal shock. *J. Soc. Glass Technol.* **23** (1939) S. 17—25. [Ref. *Glastechn. Ber.* **18** (1940) S. 166.]
- [29] KIRILLOVA, S. D.: Die Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit von Flaschen. *Stekoln. Prom.* **15** (1939) S. 19. [Ref. *Glastechn. Ber.* **17** (1939) S. 150.]
- [30] PRESTON, F. W.: Stresses in bottles or jars from differences in outside and inside temperatures (static temperature gradient). *J. Amer. ceram. Soc.* **23** (1940) S. 119—121. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 152.]
- [31] MURGATROYD, J. B.: Discussion on „thermal endurance of glass containers“ by F. W. PRESTON. *J. Amer. ceram. Soc.* **23** (1940) S. 328. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 152—153.]
- [32] PRESTON, F. W.: The meaning of testing procedures. *Glass Ind.* **22** (1941) S. 23—25. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 152.]
- [33] MURGATROYD, J. B.: The interpretation of thermal endurance tests on glass containers. *J. Soc. Glass Technol.* **26** (1942) S. 22—34. [Ref. *Glastechn. Ber.* **21** (1943) S. 265.]
- [34] MURGATROYD, J. B.: The effect of shaps on the thermal endurance of cylindrical glass containers. *J. Soc. Glass Technol.* **27** (1943) S. 77—93. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 234.]
- [35] MURGATROYD, J. B.: Effect of shaps on the thermal endurance of glass rods. *J. Soc. Glass Technol.* **27** (1943) S. 5—17 T.
- [36] CLARK, O. H.: Resistance of glass to thermal stresses. *J. Amer. ceram. Soc.* **29** (1946) S. 133—138. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 366.]
- [37] SIMMINGSKÖLD, B.: Wärmefestigkeit des Glases. *Stiftelsen Glasinst. i Växjö. Medlemsskr.* 1946 Nr. 2, S. 3—6. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 313.]
- [38] SCHÖNBORN, H.: Wärmefestigkeit und Bruchwahrscheinlichkeit. *Glashütte* **76** (1949) S. 17—19. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 313.]
- [39] ASTM Designation: C 149—50: Standard method of thermal shock test on glass containers. In: ASTM standards on glass and glass products. Philadelphia, Pa.: Amer. Soc. for Testing Materials, April 1955, S. 57—59.
- [40] HAASE, T.: Die Temperaturwechselfestigkeit spröder Körper. *Silikattechn.* **1** (1950) S. 5—7.
- [41] PRESTON, F. W.: Synthesising polariscopic strain-patterns. *J. Soc. Glass Technol.* **35** (1951) S. 497—505. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 117.]
- [42] GRAF, U. und HENNING, H. J.: *Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 28.]
- [43] LIOSNJANSKAJA, S. G. und TJUREMNOWA, N. A.: Die Wirkung der Inhomogenität des Glases auf seine

- mechanische Festigkeit und thermische Widerstandsfestigkeit. *Steklo i Keram.* **8** (1951) S. 4–6. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 370.]
- [44] ISKEN, H.: Zur Temperaturwechselprüfung von Hohlglasgefäßen. Untersuchungsbericht der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt (1953). [Nicht veröffentlicht.]
- [45] KARKHANAVALA, M. D. und SHOLES, S. R.: The relation between diameter and thermal endurance of glass rods. *J. Soc. Glass Technol.* **35** (1951) S. 289–303. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 74.]
- [46] SCHÖNBORN, H.: Die Wärmefestigkeit des Glases unter besonderer Berücksichtigung der Abschreckfestigkeit als einer Werkstoffeigenschaft. *Silikattechn.* **4** (1953) S. 435–442. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 403.]
- [47] LEVENGOOD, W. C. und MONTGOMERY, E. C.: On the thermal shock resistance of sheet glass. *J. Soc. Glass Technol.* **37** (1953) S. 306–315. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 110.]
- [48] Normblatt DIN 52 325 (Febr. 1954): Prüfung von Glas. Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit. (Stäbchenverfahren.) Berlin u. Köln: Beuth. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 135, 184.]
- [49] SPIEKERMANN, H.: Gußglas und plötzlicher Temperaturwechsel. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 47–48.
- [50] REHM, K.: Schwedische Prüfvorschriften der Wasserbeständigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit und Innendruckfestigkeit von Glasgefäßen. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 59.
- [51] QUEST, H.: Ein Beitrag zur Frage des Milchflaschenbruchs. *Kieler Milchwirtsch. Forschungsber.* **8** (1956) S. 11–22.
- [52] Normblatt DIN 52 321 (Sept. 1956): Prüfung von Glas. Abschreckversuch an Hohlglaskörpern, insbesondere Behälterglas. Berlin und Köln: Beuth. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 372 und 447.]

(28 758)

DK 535.551:539.213.1:666.11.016.2

Komponentenabhängigkeit der spannungsoptischen Koeffizienten von Glas.

Von WERNER SCHWIECKER, Augsburg.

(Mitteilung aus der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg.)

(Eingegangen am 29. November 1956.)

Vom Quarzglas ausgehend wurde die Änderung des spannungsoptischen Koeffizienten bei Zusatz netzwerkändernder Oxyde untersucht. Die Analyse der Meßergebnisse erfolgte unter Berücksichtigung der durch den Oxydzusatz verursachten Expansion des Grundglasnetzwerkes, weil die Konzentration der Netzwerk-Sauerstoffionen die Größe des spannungsoptischen Koeffizienten im wesentlichen bestimmt. Die Kationen der zugefügten Oxyde haben bis auf Blei- und Bariumionen nur einen vernachlässigbaren Einfluß.

1. Problemstellung.

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen über den Einfluß der verschiedenen Glasbildner auf den spannungsoptischen Koeffizienten. Die Diskussion der Meßergebnisse erfolgt auf der Grundlage der ZACHARIASEN-WARRENSCHEN Netzwerkhypothese, wobei auch die Meßergebnisse der früher erschienenen Arbeiten über die Spannungsdoppelbrechung des Glases verwendet werden. Berücksichtigt werden insbesondere die Arbeiten von NEUMANN [1], PÖCKELS [2], FILON [3], ADAMS und WILLIAMSON [4], SAVUR [5], BALMFORTH und HOLLAND [6] und WEYL [7].

Die eigenen Untersuchungen wurden im Rahmen laufender technologischer Arbeiten durchgeführt und über ihre Ergebnisse von Zeit zu Zeit in Form von Vorträgen [8] berichtet. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Untersuchungsergebnisse geschlossen darzustellen.

2. Spannungsdoppelbrechung.

Die Spannungsdoppelbrechung im Glas wird durch die Änderung des Polarisierungszustands der Ionen verursacht, wenn das an sich isotrope Material in einen elastomechanischen Spannungszustand versetzt wird. Außer vom Spannungszustand wird die Größe der Spannungsdoppelbrechung von der Glaszusammensetzung beeinflusst. Dieser Einfluß ist im wesentlichen auf die Art des strukturellen Einbaus und auf den Grad der Polarisierbarkeit der beteiligten Ionen zurückzuführen. Es erscheint daher möglich, aus der Komponentenabhängigkeit des spannungsoptischen Koeffizienten — der ein Maß für die Größe der Spannungsdoppelbrechung ist — Aussagen über den strukturellen Aufbau des Glases zu gewinnen.

2.1. Spannungsoptischer Koeffizient.

Zur Definition des spannungsoptischen Koeffizienten K benutzt man zweckmäßigerweise die von den zitierten Autoren [1–7] empirisch bestätigte Beziehung zwischen dem Spannungstensor und der durch den Spannungszustand verursachten Doppelbrechung.

Durchläuft eine planpolarisierte, monochromatische Lichtwelle die unter einem dreiachsigen homogenen Spannungszustand stehende Glasprobe in Richtung einer Komponente σ_3 der drei Hauptspannungskomponenten so, daß ihre Schwingungsebene mit den beiden anderen Hauptspannungskomponenten σ_1 und σ_2 Winkel von 45° bildet, dann pflanzen sich die beiden parallel zu den Hauptspannungskomponenten σ_1 und σ_2 schwingenden Teilwellen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fort. Nach Durchlaufen des Glaskörpers mit der Dicke D treten diese Teilwellen mit einem relativen Gangunterschied Γ aus. Drückt man den relativen Gangunterschied in Vielfachen oder Bruchteilen der Vakuumwellenlänge λ aus, dann besteht zwischen dem so auf die Lichtwellenlänge bezogenen, relativen Gangunterschied G und den beiden Hauptspannungskomponenten σ_1 und σ_2 die Beziehung

$$G = \frac{\Gamma}{\lambda} = K \cdot D \cdot (\sigma_1 - \sigma_2). \quad (1)$$

Bei dieser in der praktischen Spannungsoptik verwendeten Grundgleichung wird die Dicke der durchstrahlten Schicht D in mm und die Hauptspannungsdifferenz $(\sigma_1 - \sigma_2)$ in kp/mm² angegeben. Der relative Gangunterschied G ist dimensionslos, so daß man für den spannungsoptischen Koeffizienten K die Dimension mm/kp erhält.

Der spannungsoptische Koeffizient K ist ein Maß für die spezifische spannungsoptische Wirksamkeit des