[121] Poole, J. P.: Low temperature viscosity of alkali silicate glasses. J. Amer. ceram. Soc. **32** (1949) S. 230. Verr. et Réfract. **2** (1948) S. 222. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 427.]
[122] Deeg, E. und Dietzel, A.: Über die Ursache der anomalen mechanischen Eigenschaften der Glasfaser. Glastechn. Ber. **27** (1955) S. 221—232.
[123] Hofmann, L. C. und Statton, W. O.: Structure in vitreous silicates as shown by low angle scattering of X-rays. Nature **176** (1955) S. 561—562. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 290.]
[124] Porai-Koshits, E. A.: Submikroskopische Struktur einiger komplexer Gläser. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 450—459. (41121)

DK 666.11.019.23:620.183.2:535.417

Die Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung III*)

Von Johannes Löffler, Witten (Ruhr)

(Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Deutschen Tafelglas AG., Witten (Ruhr)

(Eingegangen am 7. Juli 1964)

Als Ergänzungsmessung zur Ätzung mit Flußsäure oder mit Borflußsäure—Salzsäure wird die Messung der Lichtbrechungsdifferenz zwischen Schliere und Normalglas empfohlen. Mit ihrer Hilfe kann man feststellen, ob eine Abweichung des SiO_2-Gehaltes vom Normalen durch Veränderung des Sandmaßes im Gemenge oder durch Variation der Soda- oder Dolomitmenge oder durch unzureichende Mischung hervorgerufen worden ist. Die Bestimmung der Bestandteile außer SiO_2 und Al_2O_3 kann auf diese Weise bis zu Differenzen im SiO_2-Gehalt von 0,1% sicher durchgeführt werden. Die Genauigkeit der Messung läßt sich meist merklich steigern, wenn man die Interferenzstreifen zu „Äquidensiten" auflöst.

In früheren Arbeiten [1, 2, 3] war vom Verfasser beschrieben worden, wie man Schlieren und Schichten im Glas auf ihre Zusammensetzung untersuchen kann, indem man sie quer zu ihrer Längsausdehnung schneidet, dann senkrecht zu diesem Schnitt durch Flußsäure oder Borflußsäure-Salzsäure (evtl. auch durch Phosphorsäure oder Natronlauge) anätzt und das entstandene Profil unter einem Interferenzmikroskop ausmißt. Mit dieser Methode werden im wesentlichen die Gehalte an Tonerde oder Kieselsäure erfaßt, zwei Komponenten, die wegen ihrer Wirkung auf die Viskosität bei der technischen Formung des Glases von besonderer Bedeutung sind. Der Gehalt der Schlieren an sonstigen Komponenten, wie Alkalien oder Erdalkalien, wird auf die genannte Weise nicht gefunden, ausgenommen vielleicht Alkalien in stark tonerdehaltigen Inhomogenitäten, bei denen sie die Ätzbarkeit besonders stark beeinflussen. Es kann aber sowohl für die technologische Deutung der Entstehung einer Schliere als auch für andere Untersuchungen von großer Wichtigkeit sein, den Gehalt an den Oxyden RO und R_2O oder wenigstens ihre relative Verteilung zu kennen.

Zur Lösung dieser Frage bietet sich die zusätzliche Messung der Lichtbrechungsdifferenz zwischen Glas und Schliere an. Aus rein praktischen Erwägungen sollen hier zunächst nur die tonerdearmen Schlieren behandelt werden, die sich bei der Ätzung durch einen veränderten Gehalt an SiO_2 vom Normalglas unterscheiden.

Es soll also beschrieben werden, wie man in solchen Schlieren durch gleichzeitige Ätzung, d. h. Bestimmung des Kieselsäuregehaltes und Messung der Lichtbrechungsdifferenz den Gehalt an Alkalien oder Erdalkalien bestimmen kann, oder noch genauer, wie man den zu untersuchenden Fall mit den theoretisch möglichen vergleichen und auf diese Weise weitere Schlüsse ziehen kann; denn leider ist eine direkte Berechnung der Zusammensetzung aus einer veränderten Lichtbrechung innerhalb einer Schliere nur in Sonderfällen möglich.

Beispielsweise kann eine technische Schliere, die nach der Ätzmethode durch einen vom gewünschten abweichenden Gehalt an SiO_2 von plus oder minus 1,0% charakterisiert wurde, diesen veränderten SiO_2-Gehalt auf verschiedene Weise erhalten haben: Die Einwaagen von Sand, Dolomit, Kalk oder Soda können um bestimmte Beträge falsch gewesen sein. Es kann schlechte Mischung, nachträgliche Entmischung, Verdampfung von Alkalien an der Schmelzoberfläche, Auftropfen von Material von der Silikadecke, vielleicht sogar eine Abwanderung einzelner Bestandteile eingetreten sein. Alle diese Fehler wären durch eine reine Ätzuntersuchung nicht zu unterscheiden, man fände immer nur den veränderten SiO_2-Gehalt. Natürlich können Fälle, bei denen durch verschiedene technologische Vorgänge die gleiche Veränderung der chemischen Zusammensetzung hervorgerufen wurde, auch mit Hilfe einer Lichtbrechungsmessung nicht unterschieden werden, sofern nicht irgendwelche charakteristischen Sondereigenschaften vorliegen.

Das Prinzip der Lichtbrechungsmessung unter dem Interferenzmikroskop war schon früher [1] beschrieben worden, soll aber hier noch einmal kurz geschildert werden: Die Untersuchung der Probe erfolgt in Form eines dünnen, planparallelen, beidseitig polierten Plättchens, selbstverständlich sorgfältig entspannt, geschnitten senkrecht zur Längsausdehnung der Schliere. Dieses Plättchen wird auf einen interferenzebenen Spiegel gelegt, mit Zedernöl in Kontakt gebracht und leicht angedrückt. Dann wird durch das Präparat hindurch die Interferenzbedingung für die Oberfläche des Spiegels eingestellt. Hat nun die Schliere eine vom Normalglas abweichende Lichtbrechung, so werden an dieser Stelle die Interferenzstreifen ausgelenkt. Ist die Lichtbrechung niedriger als die des Normalglases, so beschreiben die Interferenzstreifen einen scheinbaren Berg, weil an dieser Stelle wegen der größeren Lichtgeschwindigkeit die Interferenzbedingung früher erreicht wird als im Normalglas. Ist die Lichtbrechung größer, so zeigen die Interferenzstreifen ein scheinbares Tal an. Die Berechnung der Differenz $n_1—n_2$ erfolgt dann nach der Gleichung $\frac{k \cdot \lambda}{2\,d}$, wobei k die Auslenkung in Interferenzstreifenbreiten, λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes und d die Dicke des Präparates ist, die letzten beiden in μm ausgedrückt.

*) Teil I: Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 381—392.
Teil II: Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 457—463.

Wenn beispielsweise in einem Tafelglasgemenge, ähnlich dem, wie es bei der Detag geschmolzen wird, der Sandanteil so erhöht wurde, daß im Glas der SiO_2-Gehalt um 1,0% gestiegen ist, so fällt die Lichtbrechung von 1,51534 auf 1,51371 (Differenz = 0,00163). Wenn aus irgendeinem Grund im gleichen Gemenge der Sodagehalt um so viel geringer geworden ist, daß der Kieselsäuregehalt wiederum um 1,0% gestiegen ist, fällt die Lichtbrechung, von der oben genannten Ausgangszahl auf 1,51431 (D = 0,00103), wenn der Dolomitanteil um so viel verringert worden ist, daß der Kieselsäuregehalt wiederum um 1,0% gestiegen ist, auf einen Wert von 1,51285 (D = 0,00241). Bei Steigerung von Soda oder Dolomit, bzw. Verringerung von Sand, bis zu einem Fehlgehalt von 1%, verändert sich die Lichtbrechung um den gleichen Betrag, wird aber nicht kleiner, sondern größer. Die hier genannten Zahlen sind nicht gemessen, sondern nach den Faktoren von O. Knapp [4] berechnet, deren Genauigkeit, wie man später an den Beispielen sehen wird, in den meisten Fällen für den hier vorliegenden Zweck ausreicht. Es ist leicht einzusehen, daß man für Gläser mit Kalk anstelle von Dolomit oder mit anderen Rohstoffen dasselbe ausrechnen kann. Hier wurden indessen nur diejenigen Rohstoffe berücksichtigt, die im Rahmen der Detag eine Rolle spielen. Da man bei der beschriebenen Lichtbrechungsmessung die fünfte Stelle hinter dem Komma in der Mehrzahl der Fälle als sicher ansehen kann, die Unterschiede bei Differenzen von 1,0% SiO_2 aber zwischen 0,00103 und 0,00249 liegen, kann man die drei oben genannten Fälle — wie unten gezeigt werden wird — auch dann noch unterscheiden, wenn die Unterschiede im SiO_2-Gehalt nicht $\pm$ 1,0% sondern $\pm$ 0,1% betragen.

Die Genauigkeit der Messung wird durch viele Besonderheiten, die in jedem Einzelfall anders sein können, mehr oder weniger stark beeinflußt. Eine gewisse Erschwerung der Messung bedeutet es, daß die Weißlicht-Interferenzen meist nicht Verwendung finden können (nur bei sehr dünnen Präparaten möglich). Das bedeutet wiederum, daß man u. U. in einem solchen Fall die Dicke des zu untersuchenden Präparates so wählen muß, daß jeder einzelne Interferenzstreifen auf seinem gesamten Verlauf deutlich von den anderen unterschieden werden kann. Das hat zur Folge, daß im Falle von sehr steilen Übergängen von einer Lichtbrechung zur anderen die Auslenkung kleiner als eine Interferenzstreifenbreite gehalten werden muß, und zwar durch Variation der Dicke. Als Beispiel für eine solche Situation möge das bereits früher [1] einmal gezeigte Bild 1 dienen, bei dem die Dicke des Präparates etwa 0,1 mm betragen mußte. Allerdings kommen die Fälle mit so steilem Gradienten der Lichtbrechung bei Unterschieden im SiO_2-Gehalt relativ selten vor.

Da nun bei normaler Ablesung der Auslenkung an Interferenzstreifen von einem Schwärzungsmittelpunkt zum anderen die Genauigkeit im Durchschnitt nur $^1/_{10}$ Streifenbreite beträgt, wäre die gesamte Genauigkeit der Messung in einem solchen Fall bereits von dieser Seite her auf $\pm$ 10% beschränkt. Aber selbst wenn die Auslenkung zwei oder drei Streifenbreiten beträgt, wäre der zu erwartende Fehler nur die Hälfte oder ein Drittel, d. h. $\pm$ 3—5%. Um ihn kleiner zu halten, kann man jedoch bei steilen Übergängen von einer Lichtbrechung zur anderen anstelle von monochromatischem, ungefiltertes Cadmiumlicht nehmen. Bei diesem sieht jeder Interferenzstreifen etwas verschieden vom anderen aus und erst etwa jeder zwanzigste gleicht wieder dem ersten. Man müßte aber für ungefiltertes Cd-Licht eine mittlere, experimentell zu bestimmende Wellenlänge ansetzen. Besser arbeitet man, indem man für die Zuordnung der Linien das ungefilterte Licht, für die Messung der Auslenkung jedoch monochromatisches Licht benutzt. Die Ablesegenauigkeit von einem Zehntel der Interferenzstreifenbreite gilt natürlich auch für die Auswertung der Ätzung. Hier kann man sich helfen, indem man über längere Zeit ätzt. Das hat aber bei erhabenem Profil nur Sinn, solange die Dicke der zu messenden Schliere groß im Verhältnis zur Gesamtabtragung ist. Über eine weitere Möglichkeit, die Genauigkeit der Messung der Auslenkungen zu steigern, wird weiter unten gesprochen werden. Die Meßgenauigkeit für die Dicke des Präparates kann weitgehend schwanken. Sind die Verhältnisse so, daß man das Präparat 1 bis 2 mm dick machen kann, so genügt eine Messung mit der Mikrometerschraube, muß man das Präparat jedoch merklich dünner halten, so muß man zu feineren Instrumenten übergehen und auf 1 μm genau messen, (z. B. mit „Millimess"). Auf alle Fälle muß die Dicke genau dort gemessen werden, wo man die Interferenzmessung vorgenommen hat. Da auch eine sehr geringe Keiligkeit des Präparates Fehlmessungen hervorrufen kann, wird man am besten tun, den im Interferenzmikroskop gemessenen Bereich mit Tinte einzukreisen und eben dort auch die Dicke zu messen. Es wird sicher auch in solchen Fällen möglich sein, auf 1 μm genau zu messen, das wäre bei 100 μm Dicke $\pm$ 1%. Die Wellenlängen des monochromatischen Lichtes, beispielsweise der Meßlinien von Quecksilber und Cadmium werden, ausgedrückt in μm, meist auf vier Stellen genau angegeben. Der weitaus größte Fehler tritt also bei der Auswertung der Interferenzen auf.

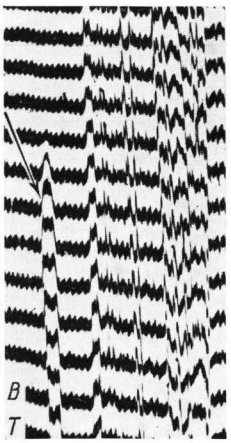

Bild 1. Tafelglas mit technischer, SiO_2-reicher Schliere, Lichtbrechungsbestimmung.

Als Vorgang, an dem man die beschriebene Arbeitsweise kontrollieren kann, schien sich zunächst die Alkaliverflüchtigung an der Oberfläche von Glas beim Erhitzen auf höhere Temperaturen anzubieten. Es zeigte sich jedoch, daß man für diese Operation ein einfaches technisches Tafelglas nicht verwenden kann. Aus der Oberfläche verflüchtigt sich nicht nur Alkali, sondern es verdunstet auch SO_3, u. U. bis zu zwei Dritteln des Gesamtgehaltes, und dieser Verlust ändert sowohl die Ätzung wie die Lichtbrechung. Darüber wird an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden. Immerhin sei hier eine Reihe von Ätzbildern gezeigt, die die scheinbaren Veränderungen an der Oberfläche von Tafelglas nach dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen zeigen. Die Bilder wurden gewonnen durch Erhitzen von normalem Detag-Glas über 15 Minuten auf 1000 °C, 1250 °C, 1400 °C und nicht erhitzt (siehe Bilder 2 bis 5). Wie immer wurden je zwei solche Präparate aufeinandergeschweißt und da-

nach senkrecht zur Schweißnaht geschnitten, geschliffen, poliert und geätzt. Die Auslenkung der Interferenzstreifen, d. h. die Ätzprofile nehmen trotz verschiedener Erhitzung nicht erheblich zu. Nur die Basis der Auslenkung, d. h. die Tiefe der Veränderung nimmt zu. Die Bilder 2 bis 5 werden nur gezeigt, damit niemand im

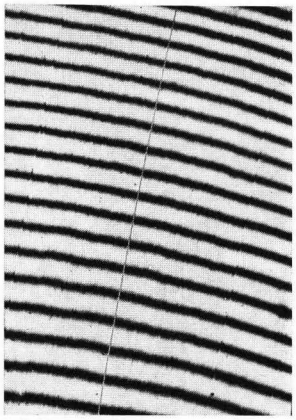

Bild 2. Tafelglas, zusammengeschweißt ohne vorherige Erhitzung. 18 Minuten mit 1% HF geätzt.

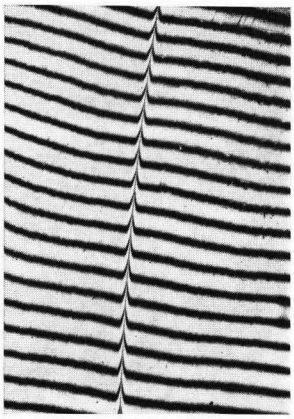

Bild 3. Tafelglas, 15 Minuten auf 1000 °C erhitzt, zusammengeschweißt. 18 Minuten mit 1% HF geätzt.

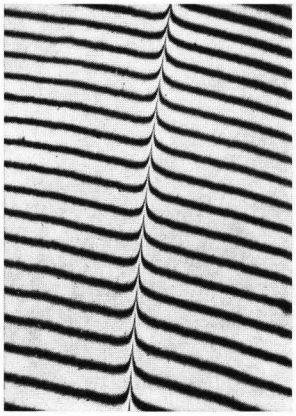

Bild 4. Tafelglas, 15 Minuten auf 1250 °C erhitzt, zusammengeschweißt. 18 Minuten mit 1% HF geätzt.

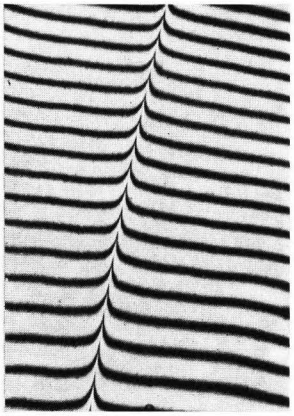

Bild 5. Tafelglas, 15 Minuten auf 1400 °C erhitzt, zusammengeschweißt. 18 Minuten mit 1% HF geätzt.

gleichen Fall den Schluß zieht, daß auch die Veränderung gleich stark und nur nach dem Inneren des Glases zunehmend gewesen seien. Ein Verlust an Na_2O ergibt eine Erhöhung der Ätzprofile, eine Verringerung an SO_3 eine Erniedrigung. Die gemessenen Ätzprofile setzen sich aus beiden Vorgängen zusammen. Im übrigen sind, wohl rein zufällig, die Auslenkungen etwa gleich denen, die bei reiner Na_2O-Verflüchtigung aus einem SO_3-freien Glas entstehen würden. Wie sie sich aus den Einzelkomponenten zusammensetzen, ist jedoch nicht bekannt, sie können also nicht ohne weiteres gedeutet werden.

Die ersten beiden Beispiele, an Hand deren das Zusammenspiel von Ätzung und Lichtbrechungsmessung gezeigt werden soll, wurden der Einfachheit halber dadurch gewonnen, daß Fäden aus technischen Gläsern, die in ihrer Zusammensetzung von dem der Detag abweichen, zwischen Detag-Glas eingebettet wurden und an diesen Präparaten beide Messungen durchgeführt wurden. Die Gläser unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung wie in Tabelle 1 angegeben. Kolonne 1 gibt die Zusammensetzung des Detag-Glases,

Tabelle 1. Zusammensetzung der Gläser

	1	2	3
SiO_2	72,24	73,04	71,10
Al_2O_3	0,80	0,88	0,4
Fe_2O_3	0,10	0,10	0,09
TiO_2	0,03	0,04	0,04
CaO	6,66	9,09	11,17
MgO	4,48	3,10	2,86
Na_2O	15,30	13,20	13,94
K_2O	0,05	0,22	0
SO_3	0,40	0,40	nicht bestimmt

2 die der ersten künstlichen Schliere aus einem anderen Tafelglas, 3 die der zweiten künstlichen Schliere aus Spiegelglas.

In den Bildern 6 und 7 ist ein Faden aus dem Tafelglas mit höherem SiO_2-Gehalt, in Detag-Glas eingebettet, dargestellt.

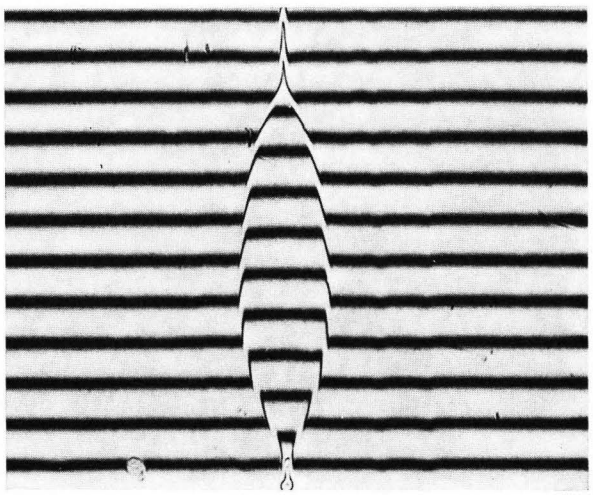

Bild 6. Tafelglasfaden mit höherem SiO_2-Gehalt eingebettet in Detag-Glas, HF-Ätzung.

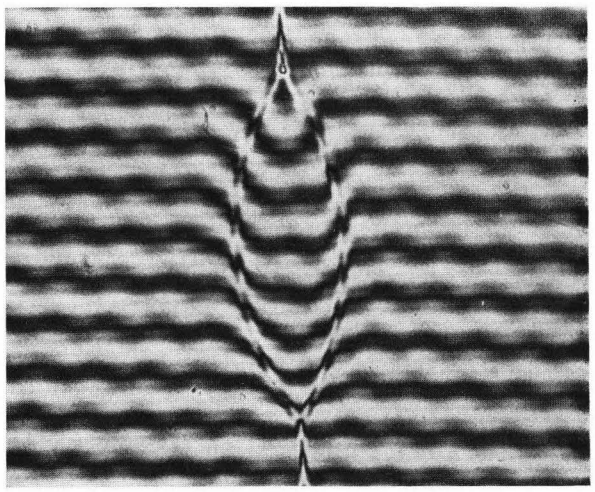

Bild 7. Tafelglasfaden mit höherem SiO_2-Gehalt eingebettet in Detag-Glas, Lichtbrechung.

Bild 6 zeigt die Flußsäureätzung über 6 Minuten bei 25 °C. Der eingelagerte Fremdglasfaden wird als Berg

geätzt. Die Auslenkung beträgt 0,69 Interferenzbreiten (Mittel aus 4 Messungen). Das würde einen Mehrgehalt an SiO_2 von fast 1,0% bedeuten. Aber da auch ein Mehrgehalt am Al_2O_3 von 0,08% vorhanden ist, ergibt sich dafür eine zusätzliche Erhöhung der Auslenkung um 0,125 Streifenbreiten Nach Abzug bleibt für die Kieselsäure eine Auslenkung von 0,565 Streifenbreiten, was einem Mehrgehalt von 0,81% SiO_2 entspricht. In Bild 7 ist die Lichtbrechungsaufnahme zu sehen. Die Dicke des Präparates war 90,3 μm, als Licht wurde Hg 5461 Å verwendet, die Auslenkung beträgt 0,948 Interferenzstreifenbreiten. Die an Hand dieser Daten errechnete Lichtbrechungsdifferenz beträgt 0,002975 Wenn man nach den Faktoren von O. KNAPP [4] aus den beiden oben mitgeteilten Zusammensetzungen die Lichtbrechungsdifferenz errechnet, erhält man 0,00291, was mit dem Gemessenen hinreichend genau übereinstimmt. Außer der im Bild 7 gezeigten Messung wurden von dem gleichen Glas noch zwei weitere durchgeführt, sie ergaben Lichtbrechungsdifferenzen von 0,00300 und 0,00286.

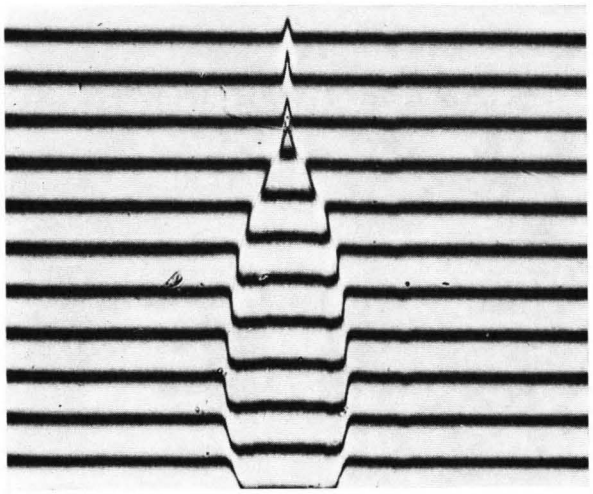

Bild 8. Spiegelglasfaden eingebettet in Detag-Glas, HF-Ätzung.

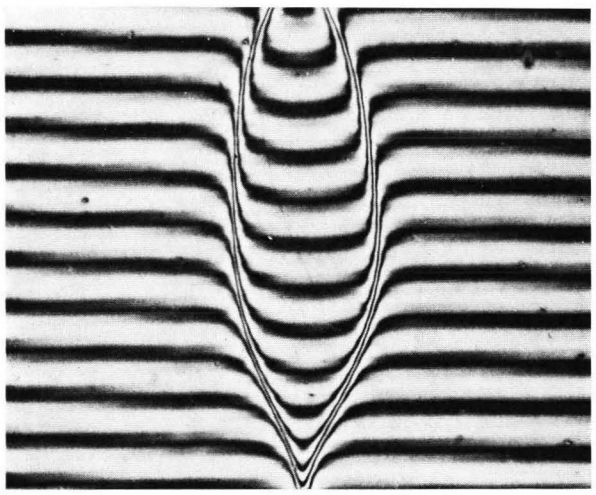

Bild 9. Spiegelglasfaden eingebettet in Detag-Glas, Lichtbrechung.

Als zweites Beispiel wurde, wie bereits gesagt, ein Spiegelglasfaden zwischen Detag-Glas eingebettet. In Bild 8 ist die Ätzung dargestellt. Der eingelegte Faden wird als Tal geätzt. Die Auslenkung beträgt 0,72 Streifenbreiten. Unterhalb von 71% SiO_2 zeigt eine Streifenbreite Tal einen etwas größeren Unterschied im Kieselsäuregehalt an, als oberhalb. Man wird aber wegen

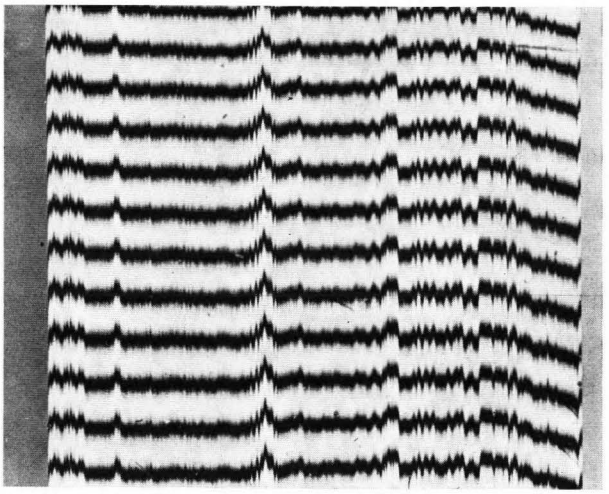

Bild 10. Technische Schichtung in Tafelglas, HF-Ätzung.

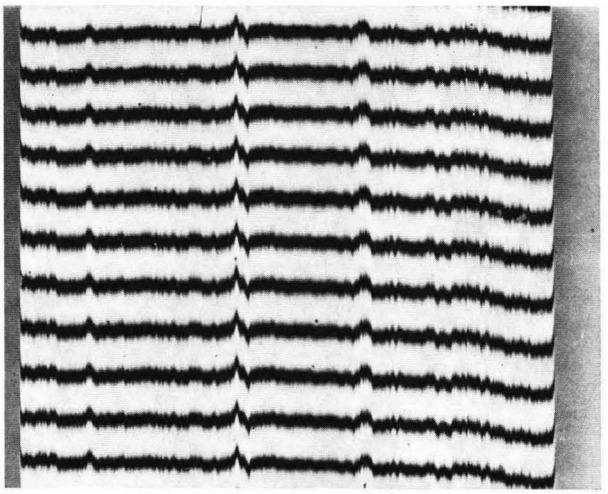

Bild 11. Technische Schichtung in Tafelglas, $HBF_3OH+HCl$-Ätzung, die gleiche Probe wie in Bild 10.

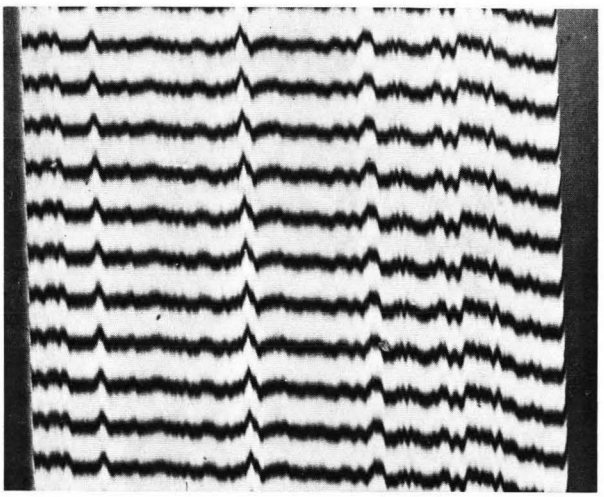

Bild 12. Technische Schichtung in Tafelglas, Lichtbrechung, die gleiche Substanz wie Bild 10 und 11.

des Unterschieds im Tonerdegehalt sagen müssen, daß eine Ätztiefe von wenigstens 0,75 Streifenbreiten erwartet worden war. In Bild 9 ist die Lichtbrechungsaufnahme gezeigt. Die Auslenkung zeigt ein (scheinbares) Tal an und zwar bei einer Dicke des Präparates von 96,7 μm 3,37 Interferenzstreifenbreiten. An einem zweiten Präparat war bei einer Dicke von 160 μm eine solche von 5,45 Streifenbreiten gemessen worden. Im ersten Fall ergibt das eine Lichtbrechungsdifferenz von 0,00946, im zweiten 0,00945. Nach den Faktoren von KNAPP berechnet sich eine Differenz von 0,00945.

Als drittes Beispiel sei jenes früher bekanntgegebene Bild 1 genannt, bei dem in einer technischen Schliere ein SiO_2-Gehalt von + 1,16% durch Ätzung gemessen und durch Herauspräparieren der Schlierensubstanz be-

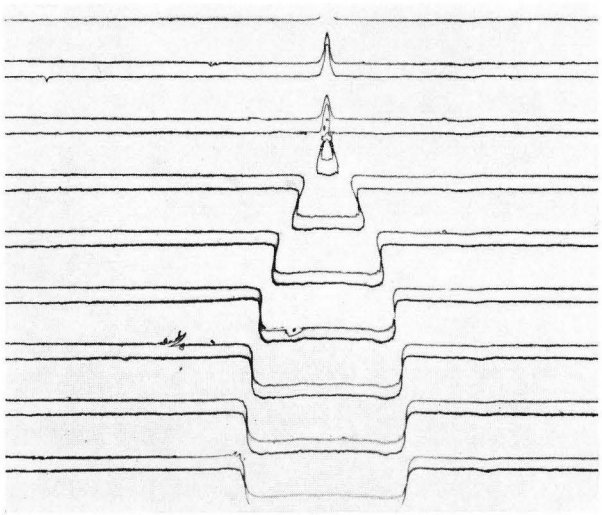

Bild 13. Äquidensitenaufnahme von Bild 8.

stätigt worden war. Wenn man diesen Mehrgehalt an SiO_2 auf Lichtbrechungsdifferenz umrechnet (nach der damaligen Zusammensetzung), erhält man eine solche von 0,00178, während 0,00175 gemessen worden war. Aus dieser Messung der Lichtbrechungsdifferenz zwischen Schliere und Normalglas hätte also bereits damals bewiesen werden können, daß sie durch Erhöhung des Sandanteiles im Gemenge, nicht aber durch Fehlen von Alkali oder Kalk oder Dolomit entstanden war.

Endlich sei auch noch eine technische Schliere bzw. Schichtung neueren Datums erwähnt und in den Bildern 10, 11 und 12 gezeigt. Bild 10 zeigt die Flußsäureätzung über 30 Minuten bei 25 °C, Bild 11 die Ätzung mit Borflußsäure und Salzsäure, ebenfalls fünfmal so lange wie normal. Die beiden Bilder stimmen bis auf den rechten Teil der mittleren Schicht völlig überein, während sich dort ein kleiner Einfluß von Tonerde bemerkbar macht. In den drei SiO_2-reichen Schichten beträgt der Mehrwert an SiO_2 — von links nach rechts — + 0,06%, + 0,13% und + 0,1%. In Bild 12 ist die Lichtbrechungsaufnahme dargestellt. Die Auslenkungen betragen (ebenfalls von links nach rechts) 0,23, 0,48 und 0,35 Interferenzstreifenbreiten. Daraus ergeben sich bei einer Dicke des Präparates von 972 μm Lichtbrechungsdifferenzen von 0,000065, 0,000135 und 0,000098 während die theoretischen Werte für den Fall „—Soda" 0,000062, 0,000134 und 0,000103 ergeben hätten. Die Werte für „+Sand" hätten bei 0,000098, 0,0000214 und 0,000163 gelegen. Man sieht also, daß die Genauigkeit auch bei Differenzen im SiO_2-Gehalt um 0,1% herum für eine eindeutige Identifizierung der technologisch möglichen „Fälle" noch ausreicht.

Man kann nun durch einen rein photographischen Trick die Genauigkeit der Messungen erheblich steigern, in manchen Fällen um mehr als eine Größenordnung. Durch Anwendung des „Sabatiereffektes" können die Interferenzstreifen in ihrem Schwärzungsmaximum ausgelöscht und in ganz dünne Begrenzungslinien übergeführt werden. Man spricht dann mit E. LAU und W. KRUG [5] von „Äquidensiten". Gemessen wird an diesen der Abstand von einem stehengebliebenen Schwärzungsrand über den nächsten hinweg zum dritten, der wiederum die gleiche Ordnung wie der erste hat. Die Bilder 12 und 13 zeigen dieselben Aufnahmen wie 8 und 9, nur dargestellt als Äquidensiten. Die Messung an Hand dieser Äquidensitenaufnahmen ergibt folgende Werte: Aus Bild 13 Ätzung über 6 Minuten: Auslenkung 0,724 Streifenbreiten = —1,20% SiO_2. Die Lichtbrechungsmessung (Bild 14) ergab für die

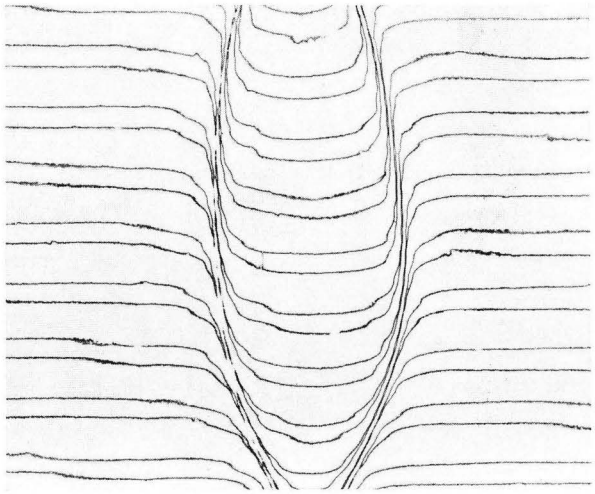

Bild 14. Äquidensitenaufnahme von Bild 9.

oben genannte Dicke von 96,7 μm eine Auslenkung von 3,371 Interferenzstreifenbreiten, was dieselbe Lichtbrechungsdifferenz ergibt wie oben, nämlich 0,00945. Da hier die einfache Interferenzaufnahme bereits den theoretischen Wert ergeben hatte, konnte eigentlich eine Verbesserung der Genauigkeit durch die Äquidensiten an diesem Beispiel nicht gezeigt werden. Es wird jedoch angenommen, daß das gute Ergebnis der einfachen Interferenzaufnahme mehr ein Zufall war.

Bei allen Lichtbrechungsaufnahmen der beschriebenen Art macht sich eine Überlagerung der gewissermaßen „normalen" Interferenzen, durch ein zweites Interferenzsystem mehr oder weniger störend bemerkbar, d. h. alle Interferenzstreifen erscheinen mehr oder weniger gezahnt. Dieses zweite System entsteht durch eine gewisse Neigung der Oberfläche des Präparates gegen den Spiegel, die sich nur schwer vermeiden läßt. Je feiner diese „Zahnung" ist, desto leichter kann sie bei der Ausmessung eliminiert werden (Bild 1). Sie machte aber beispielsweise die Auswertung des Bildes 7 mit Hilfe der Äquidensiten unmöglich.

Zum Schluß mögen noch andere technologische Ursachen als nur die Fehleinwaage (oder falsche Feuch-

tigkeitsbestimmung) diskutiert werden: Eine nicht genügende Mischung wird sich immer darin zeigen, daß Schlieren oder Schichten verschiedener Art auftreten, also solche mit „+Sand", solche mit „—Sand" solche mit „+Soda", solche mit „—Soda" und so weiter, außerdem noch solche, die mit ihrer Lichtbrechungsdifferenz zwischen den typischen Fällen liegen, während bei einer Fehleinwaage der größte Teil aller untersuchten Schichten gleichsinnig bzw. sogar gleich groß sein muß. (Bilder 10 bis 12). Verdampfungen an der Oberfläche werden immer Schichten mit Alkalimangel zeigen. Aufgetropftes vom Gewölbe sollte eigentlich zwischen „+SiO_2" und „+Na_2O" liegen, von denen das eine die Lichtbrechung erhöht, das andere erniedrigt. Da aber im Abtropfen relativ wenig Na_2O und viel SiO_2 enthalten ist, dürften die Lichtbrechungen nur wenig unter dem Normalglas, also zwischen „—Na_2O" und dem Normalen liegen. Vielleicht kann sogar die kleine Tonerdeanreicherung gefunden und zur Identifizierung herangezogen werden. Praktische Fälle wurden noch nicht beobachtet. Bei Wanderung einzelner Bestandteile, z. B. Na_2O gegen eine Feuerfestwand wird man immer wissen, was zu erwarten war und die Berechnungen dementsprechend ansetzen.

Gern und dankbar sei die große Hilfe erwähnt, die Herr Rudolf Dörrlamm dem Verfasser bei der Durchführung der hier beschriebenen Arbeiten geleistet hat.

Schrifttum

[1] Löffler J.: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung. Teil I. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 381—392
[2] Löffler J.: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung. Teil II. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 457—463.
[3] Löffler J.: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung. In: Travaux du IV^e Congrès International du Verre. Paris: 1956. S. 220 bis 229. [Stimmt überein mit Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 457—463.]
[4] Knapp O.: Brillancy and composition of glassware. Glass Ind. **8** (1927) S. 73—74. [Ref. Glastechn. Ber. **6** (1928/29) S. 245.]
[5] Lau E. und Krug W.: Die Äquidensitometrie. Berlin: Akademie 1957. (40891)

DK 666.124.2:666.1.031.16:539.213.22:536.332:535.3

Der Einfluß von Farbkomponenten auf die Abkühlgeschwindigkeit und das Gesamtemissionsvermögen von Gläsern im Verarbeitungsbereich

Von Werner Weiss, Berlin

(Mitteilung aus dem Glaswerk Berlin der Osram GmbH.)

(Eingegangen am 27. Juni 1964)

Die Abkühlzeit frei abstrahlender Glasstäbe verschiedener Grundzusammensetzung wird durch instationäre Zähigkeitsmessungen ermittelt. Einfärbung der Gläser vermindert die Abkühlzeit. Aus der linearen Beziehung zwischen Stabdurchmesser und Abkühlzeit werden die Gesamtstrahlungsemissionsvermögen in Abhängigkeit von Temperatur und Stabdicke berechnet.

Die Verarbeitungsgeschwindigkeit eines schmelzflüssigen Glaspostens richtet sich nicht nur nach der Größe und dem Gewicht des Stückes und den Zähigkeitseigenschaften des Glases, sondern auch nach den Abkühlungsbedingungen in seiner Umgebung während des Verarbeitens. So werden Formen gekühlt, hand- und maschinengezogene Rohre angeblasen usw., um die Abkühlungsgeschwindigkeit des hergestellten Gegenstandes zu vergrößern und ihn schnell formbeständig zu machen. Insbesondere bei frei abkühlenden Posten (hand- und maschinengezogenen Rohren und Tafelgläsern, Külbel vor dem Einblasen in die Fertigform oder in die Vorform von Hohlglasmaschinen, fallende Posten aus Speisern, aus Düsen oder frei gezogene Glasfäden usw.) wird der überwiegende Teil der Wärme durch Strahlung abgegeben. Die Menge der abgegebenen Strahlungsenergie wächst hier mit der Temperatur, der Wanddicke des Postens und der Stärke der Glasfärbung. Jeder Glasverarbeitende weiß, daß angefärbte Gläser schneller geformt werden müssen als farblose. Sie erscheinen „kürzer", obwohl sich die reinen Zähigkeitseigenschaften von denen des farblosen Glases gleicher Grundzusammensetzung (im folgenden als Grundglas bezeichnet) nicht zu unterscheiden brauchen. Ein einfacher Versuch kann das zeigen: Man erschmelze ein Grundglas und das gleiche, jedoch mit einem färbenden Schwermetalloxyd versetzte Glas in je einem Laboratoriumstiegel. Daraus hergestellte Stäbe von 2 bis 3 mm Durchmesser halte man gemeinsam in eine Leuchtgas-Luft-Flamme, so daß sie an den Enden schmelzen und gleiche Temperaturen annehmen. Man sieht zunächst, daß das angefärbte Glas stärker leuchtet als das farblose. Werden jetzt beide Stäbe aus der Flamme herausgenommen, schnell zusammengebracht und wieder auseinandergezogen, so wird der Faden des gefärbten Glases stets der kürzere sein; er hat seine Wärme schneller verloren als der farblose.

1. Meßmethoden

Maßgebend für den Wärmeverlust durch Strahlung $\dot{q}_s$ bei konstanter Temperatur T ist das Gesamtstrahlungs-Emissionsvermögen $\varepsilon_{D,T}$, das bei freier Ausstrahlung durch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz

$$\dot{q}_s = \varepsilon_{D,T} \cdot \sigma T^4 \qquad (1)$$

definiert ist. Die Konstante σ hat den Wert

$$4{,}87 \cdot 10^{-8}\ \text{kcal/m}^2\,\text{h}\,\text{grd}^4.$$

$\varepsilon_{D,T}$ ist außer von der Temperatur bei durchsichtigen Körpern von der Dicke des strahlenden Gegenstandes abhängig:

$$\varepsilon_{D,T} = \frac{\int_0^\infty E^s_{\lambda,T}\,[1-\exp(-k_\lambda D)]\,d\lambda}{\sigma T^4} \qquad (2)$$

Hierbei ist die Reflexion vernachlässigt, was bei Gläsern im Bereich $\lambda = 1 - 8\ \mu$m Wellenlänge unter