

Spannungsoptisches Verhalten einiger Silicatgläser im viskoelastischen Bereich

Von Peter Manns und Rolf Brückner, Berlin

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Horst Scholze zum 60. Geburtstag gewidmet

(Mitteilung aus dem Institut für Nichtmetallische Werkstoffe – Anorganische Werkstoffe – Technische Universität Berlin)

(Eingegangen am 16. Juli 1981)

Die spannungsoptischen Koeffizienten zweier industrieller Hohlgläser, eines modifizierten Hohlglases und eines Kieselglases wurden im Bereich von Raumtemperatur bis 80 K oberhalb ihrer Transformationstemperaturen bzw. bis maximal 750 °C gemessen. Die Spannungsdoppelbrechung wurde im einachsigen Druckversuch mit Hilfe eines Intensitätsverfahrens direkt während des Belastungsvorganges der Glasproben bei Gesambelastungszeiten im Bereich von 500 s bis 50 ms bestimmt. Die spannungsoptischen Koeffizienten aller untersuchten Gläser steigen von Raumtemperatur zu höheren Temperaturen hin monoton, im Temperaturbereich unterhalb T_g weitgehend linear an. Ihre Temperaturkoeffizienten liegen unterhalb T_g zwischen $1,0 \cdot 10^{-4}$ für das Kieselglas und $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$ für eines der Hohlgläser. Im Einfrierbereich nimmt die Temperaturabhängigkeit zu, und die spannungsoptischen Koeffizienten der Gläser steigen während der Belastungszeit an, so daß die spannungsoptischen Koeffizienten bei gleichen Belastungsgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur steil ansteigen. Die Zeitabhängigkeit wurde in Versuchen mit verschie-

denen Belastungsgeschwindigkeiten ($0,1$ bis 1000 MPa s^{-1}) bestimmt, wobei sich im Falle des modifizierten Hohlglases die auftretende Spannungsdoppelbrechung in einen momentanen und einen verzögerten Anteil trennen läßt. Die verschiedenen Temperaturabhängigkeiten für den momentanen Wert und für den Endwert der verzögerten Spannungsdoppelbrechung können im Einfrierbereich linear approximiert werden und bilden die Normierungsfunktion für den zeitabhängigen spannungsoptischen Koeffizienten. Die in dieser Weise normierte verzögerte Spannungsdoppelbrechung kann nach dem Temperatur-Zeit-Äquivalenzprinzip in einer reduzierten Masterkurve dargestellt werden. Die zugehörigen Verschiebungsfaktoren genügen der WLF-Gleichung und stimmen mit denen der mechanischen viskoelastischen Funktionen überein. Die Ergebnisse sind im Hinblick auf eingefrorene Anisotropien bei Verformungsvorgängen von Bedeutung und werden mit der zunehmenden Depolymerisierung des Glasnetzwerkes mit steigender Temperatur gedeutet.

Stress optical behaviour of some silicate glasses in the visco-elastic range

The stress optical coefficients of two container glasses, a modified container glass and a vitreous silica were measured from room temperature to 80 K above their transformation temperatures, or up to a maximum temperature of 750 °C. The samples were loaded in uniaxial compression with total loading times ranging from 50 ms to 500 s. The stress induced birefringence was determined during constant stress rate loading using an intensity method. The stress optical coefficients of all the glasses increase monotonically from room temperature to higher temperatures, and almost linearly below T_g with temperature coefficients ranging from $1 \cdot 10^{-4}$ for silica to $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$ for one of the container glasses. Within the transformation range the temperature dependence increases and the stress optical coefficients increase with time under load, i. e. the stress optical coefficients at constant rate of loading increase steeply with temperature. The time dependence

was determined at different stress rates ($0,1$ to 1000 MPa s^{-1}), and in the case of the modified container glass was resolved into an instantaneous and a delayed component. The two components of the time-dependent optical coefficient have a different temperature dependence, which can be linearly approximated and serve to normalize the time and temperature dependence of the stress optical coefficients. Using the time-temperature superposition principle the normalized delayed birefringence can be plotted as a reduced master curve. The resulting shift factors fit the WLF equation and agree with those of the mechanical visco-elastic functions. The results are of interest in relation to anisotropy frozen in during forming operations and may be interpreted in terms of increasing depolymerization of the glass network with increasing temperature.

Comportement photo-élastique de quelques verres de silicate dans le domaine viscoélastique

Les coefficients photo-élastiques de deux verres creux industriels, d'un verre creux modifié et d'un verre de silice ont été mesurées dans le domaine allant de la température ambiante jusqu'à 80 K au-dessus de la température de transformation, ou jusqu'au maximum de 750 °C. La biréfringence a été déterminée, lors d'un essai de compression uniaxiale, par mesure de l'intensité directement pendant le processus de sollicitation mécanique des éprouvettes de verre, pour des temps de contrainte globaux situés entre 500 s et 50 ms. Les coefficients photo-élastiques de tous les verres étudiés augmentent depuis la température ambiante jusqu'aux températures plus élevées de façon monotone, et au-dessous de T_g linéairement de façon continue. Leurs coefficients de température se situent au-dessous de T_g entre $1,0 \cdot 10^{-4}$ pour le verre de silice et $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$ pour l'un des verres creux. Dans le domaine de figeage, l'influence de la température augmente, et les coefficients photo-élastiques croissent pendant le temps de sollicitation, de telle sorte que ces dernières, pour des vitesses de sollicitation égales, augmentent rapidement en fonction

de la température. L'influence du temps a été déterminée par des essais à différentes vitesses de contrainte ($0,1$ à 1000 MPa s^{-1}), ce qui entraîne, dans le cas du verre creux modifié, une biréfringence qui prend une valeur instantanée et une valeur différée. Les différentes influences de la température, pour la valeur instantanée et la valeur finale de la biréfringence différée, peuvent être déterminées, dans le domaine de figeage, par approximation linéaire et elles donnent une fonction pour normaliser le coefficient photo-élastique mesuré en fonction du temps. La biréfringence différée normalisée de cette manière peut, d'après le principe d'équivalence température-temps, être représentée par une courbe étalon réduite. Les facteurs différés correspondant satisfont à l'équation WLF et sont en accord avec ceux des fonctions mécaniques viscoélastiques. Les résultats relatifs aux anisotropies figées au cours des processus de déformation revêtent une grande importance et ils s'expliquent par la dépolymérisation croissante du réseau vitreux avec l'élévation de température.

1. Einleitung und Zielsetzung

Von der Eigenschaft isotroper Gläser, unter mechanischer und auch thermischer Belastung optisch anisotrop zu werden, wird bei der Beurteilung von Glasgegenständen mit Hilfe der Spannungsoptik vielfach Gebrauch gemacht. In der Praxis gilt es dabei, nicht nur die beim Abkühlen erzeugten thermischen Eigenspannungen, sondern auch die während des Formgebungsprozesses in einen Glasgegenstand mechanisch eingebrachten Spannungen richtig zu beurteilen. In beiden Fällen handelt es sich um eingefrorene optische Anisotropien, sowohl bei den thermisch induzierten [1] als auch bei den mechanisch induzierten [2 bis 7] Anisotropien.

Für die Berechnung der Spannungen aus der bei Raumtemperatur bestimmten Doppelbrechung liegen die spannungsoptischen Koeffizienten einer Vielzahl von technischen und vor allem optischen Gläsern in tabellarischer Form vor [8]. Um aber die Spannungen, die aus der Formgebung der Glasgegenstände durch äußere Kräfte bei hohen Temperaturen resultieren, aus Messungen der induzierten Doppelbrechung bestimmen zu können, muß der spannungsoptische Koeffizient des Glases bei diesen hohen Temperaturen bekannt sein. Auch bei der Beobachtung von Spannungsrelaxationsvorgängen im Einfrierbereich der Gläser wird häufig von der Spannungsdoppelbrechung der Gläser Gebrauch gemacht; dennoch sind bisher nur wenige Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des spannungsoptischen Effekts in Oxidgläsern veröffentlicht worden [9 bis 14]. Die älteren Untersuchungen wurden ausschließlich an optischen Gläsern durchgeführt und beschränken sich auf den Temperaturbereich, in dem sich die Gläser nahezu ideal-elastisch verhalten, d. h. auf den Bereich von Raumtemperatur bis kurz unterhalb des Einfrierbereiches. Erst in den neueren Untersuchungen wurden spannungsoptische Messungen an technischen und optischen Gläsern bis in den Einfrierbereich der Gläser hinein durchgeführt und das viskoelastische Verhalten der Gläser in diesem Temperaturbereich berücksichtigt.

Im Temperaturintervall von Raumtemperatur bis zur Transformationstemperatur wird für eine Reihe von Gläsern ein monotoner, in einigen Fällen ein nahezu linearer Anstieg des spannungsoptischen Koeffizienten mit steigender Temperatur angegeben. Ein Schwerflintglas mit 64,4 % PbO [10] ist das einzige bekannte Glas mit negativem Temperaturbeiwert für den spannungsoptischen Koeffizienten.

Im Einfrierbereich setzt sich bei einigen technischen Gebrauchsgläsern und einem optischen Glas der monotone Anstieg des spannungsoptischen Koeffizienten über die Transformationstemperatur hinaus weiter fort [12 und 13]. Hingegen wurde bei industriellen Hohlglas- und Flachglaszusammensetzungen ein sehr steiler Anstieg des spannungsoptischen Koeffizienten im Einfrierbereich beobachtet [11 und

14], dem bei noch höheren Temperaturen wieder ein steiler Abfall folgt. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wurde auch bei der unter Belastung eingefrorenen Doppelbrechung in einfachen Kalk-Natron-silicatgläsern beobachtet [4].

Neben der deutlichen Temperaturabhängigkeit ist auch eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit des spannungsoptischen Effekts im Einfrierbereich der Gläser festgestellt worden. Während jedoch nach Arbeiten von van Zee und Noritake [11] die Spannungsdoppelbrechung der Gläser im Einfrierbereich während der Belastungsdauer abklingt, haben Geffcken und Jacobsen [13] einen sehr ausgeprägten Anstieg der Doppelbrechung während der Belastungsdauer festgestellt.

Dieser Widerspruch wird durch keine weitere Arbeit auf diesem Gebiet aufgeklärt und kann nur auf die sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen der in beiden Untersuchungen verwendeten Gläser oder aber auf die unterschiedlichen Meßmethoden zurückgeführt werden: Geffcken und Jacobsen haben ein Schwerflintglas mit 75 % PbO unter einachsiger Druckbelastung untersucht, wohingegen van Zee und Noritake Messungen an Kalk-Natron-silicatgläsern unter Biegebelastung durchgeführt haben.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden daher spannungsoptische Messungen an Kalk-Natron-silicatgläsern, die als industrielle Massengläser am meisten verarbeitet werden und nach den bisher bekannten Untersuchungen eine komplizierte Temperatur- und Zeitabhängigkeit des spannungsoptischen Effekts zeigen, im einachsigen Druckversuch durchgeführt. Im Hinblick auf die Praxis der Glasformgebung wurde das spannungsoptische Verhalten dieser Gläser im Einfrierbereich auch bei hohen Belastungsgeschwindigkeiten im Moment der Deformation beobachtet. Gleichzeitig wurde auch das Spannungs-Deformationsverhalten gemessen, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll [15].

2. Experimentelle Voraussetzungen

2.1. Probenmaterial

Zur Herstellung der Glasproben wurde ein als Fritte von der Gerresheimer Glas AG zur Verfügung gestelltes weißes industrielles Hohlglas verwendet, wobei Proben aus zwei Chargen, die im Abstand von mehreren Jahren geliefert worden waren, hergestellt wurden. Die naßchemische Analyse des Glases beider Chargen ergab gleiche Zusammensetzung, ebenso stimmten die Transformationstemperaturen und die Viskositäts-Temperaturkurven innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Zusätzlich wurde im Labor ein Glas adäquater Zusammensetzung erschmolzen, bei dem jedoch der molare Na₂O-Anteil des Industrieglases quantitativ durch K₂O ersetzt und damit

ein deutlich „längeres“ Glas erhalten wurde (Tabelle 1).

Als Vergleich zu diesen Hohlgläsern wurden spannungsoptische Messungen an einem Kieselglas der Qualität SUPRASIL durchgeführt, das in vorgeschrittenen Blöcken von der Heraeus Quarzschmelze zur Verfügung gestellt wurde.

Für die Herstellung nahezu blasen- und schlierenfreier Glasproben optischer Qualität wurde das Hohlglas mehrfach aufgeschmolzen, dann zerkleinert und schließlich in einer kleinen Wanne aus Platinblech eingeschmolzen, geläutert und in dieser Form langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem Innern der so erhaltenen Glasblöcke wurden jeweils zwei Glasproben mit quadratischem Querschnitt ($(20 \times 20 \times 80) \text{ mm}^3$) herausgeschnitten. Die Seitenflächen dieser Vierkantstäbe wurden sehr sorgfältig planparallel bzw. rechtwinklig zueinander geschliffen und poliert. Die Längskanten der Glasblöcke wurden angefasst, um eine möglichst gleichmäßige Querdehnung unter Last zu gewährleisten.

2.2. Mechanische Meßvorrichtung

Zur Untersuchung des spannungsoptischen und mechanischen Verhaltens unter einachsiger Druckspannung wurde die mechanische Belastung in Längsrichtung der Vierkantstäbe mit einer elektrohydraulischen MTS-Universalprüfmaschine mit geschlossenem Regelkreis aufgegeben. Die Prüfmaschine wurde dabei kraftgeregelt betrieben, um das Verhalten des Glases direkt als Funktion der Druckspannung beschreiben zu können. Außerdem wird bei dieser Betriebsart der Maschine die Wärmedehnung der Glasproben und der Kraftübertragungsteile bei Veränderung der Meßtemperatur automatisch ausgeglichen, ohne daß das Glas einer unnötigen Belastung ausgesetzt wird. Die Kraftübertragung

erfolgte über Druckstempel aus CrNi-Stahl vom hydraulisch bewegten Arbeitszylinder mit eingebautem induktiven Wegaufnehmer über die Glasprobe auf die am festen Querhaupt der Prüfmaschine angebrachte Kraftmeßzelle. Eine gleichmäßige Spannungsverteilung innerhalb der Proben konnte am besten durch eine feste Verbindung der Proben mit den Kraftübertragungstempeln ohne Verwendung plastisch deformierbarer Zwischenlagen erzielt werden (einer der Kraftübertragungstempel wurde in Woodsches Metall eingegossen). Die beiden Druckstempel wurden jeweils mit einem Vier-Backen-Futter versehen, in das die Enden der Glasprobe eingespannt und zusätzlich eingekittet wurden, um die Proben auch mit einer Zugspannung belasten zu können. Durch diese Maßnahme wird bei Belastung zwar die Querdehnung in der Druckfläche behindert, was Quer-Zug- und Quer-Druckspannungen im Endbereich der Glasprobe verursacht, die Spannungsverteilung im Bereich der Probenmitte, in dem die spannungsoptischen Messungen durchgeführt wurden, jedoch nicht stört. Damit die Proben auch bei Belastungsänderungen biegemomentfrei bleiben, muß eine sorgfältige Justierung vorgenommen werden, wobei die Spannungsdoppelbrechung der Glasprobe als empfindlicher Indikator benutzt wurde.

2.3. Optische Meßeinrichtung

Die Spannungsdoppelbrechung des Glases wurde senkrecht zur Belastungsrichtung und in Richtung einer Flächennormalen¹⁾ der Glasprobe gemessen

¹⁾ Der Lichtstrahl fiel nicht genau parallel zur Flächennormale in die Glasprobe, sondern unter einem Differenzwinkel von 1° , da sonst die Querdehnung der Probekörper bei Veränderung der Druckspannung zu Interferenzen des Laserlichtes und damit zu wechselnder Beleuchtungsintensität des Fotodetektors führen würde. Die durch die Lichtbrechung bedingte Verlängerung des Lichtweges in den Glasproben wurde berücksichtigt.

Tabelle 1. Zusammensetzung und thermische Daten der verwendeten Hohlgläser

	Industrielle Hohlgläser Nr. 1 und 2		Modifiziertes Hohlglas	
	Massengehalt in %	Stoffmengengehalt in %	Massengehalt in %	Stoffmengengehalt in %
SiO ₂	73,26	73,34	68,25	73,34
Al ₂ O ₃	1,31	0,80	1,27	0,80
Na ₂ O	13,38	12,97	—	—
K ₂ O	0,76	0,46	19,59	13,43
CaO	10,62	11,38	9,88	11,38
MgO	0,70	1,05	1,01	1,05
Fe ₂ O ₃	0,06	0,03	—	—
Transformationstemperatur T _g in °C	569		663	
linearer Ausdehnungskoeffizient α in 10^{-6} K^{-1}	9,6		9,6	
VFT-Parameter T ₀	281,37		402,72	
VFT-Parameter A	— 1,475		— 1,355	
VFT-Parameter B	4173,4		3915,3	

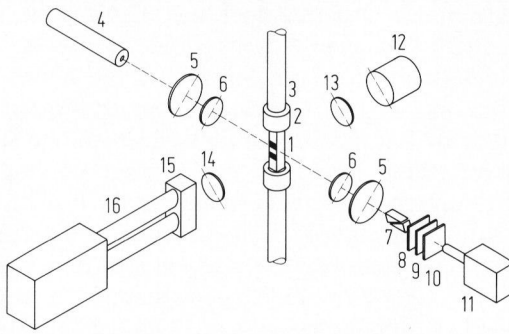


Bild 1. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung der Spannungsdoppelbrechung und der Proben- deformation unter einachsiger Druckspannung.

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 1: Glasprobe mit Kontrastkanten | 9: Rotglasfilter |
| 2: Vier-Backen-Spannfutter | 10: Neutralgraufilter |
| 3: Druckstempel | 11: Fotodetektor |
| 4: Helium-Neon-Laser | 12: Meßflächenbeleuchtung |
| 5: Viertelwellenfolie | 13: Milchglasfenster |
| 6: Kieselglasfenster | 14: Ofenfenster |
| 7: Nicol-Prismenanalysator | 15: Meßlängenadapter |
| 8: Infrarotfilter | 16: Extensometerkamera |

(Bild 1). Als monochromatische Lichtquelle wurde ein linear polarisierter Helium-Neon-Laser benutzt, dessen Polarisations Ebene 45° zur Belastungsrichtung der Probe geneigt wurde. Das linear polarisierte Licht durchläuft zunächst eine Viertelwellenfolie und gelangt dann als zirkular polarisiertes Licht durch ein Kieselglasfenster des Ofens zur doppelbrechenden Glasprobe, in der das Licht elliptisch polarisiert wird. Durch ein zweites Kieselglasfenster des Ofens trifft das Licht wieder auf eine Viertelwellenfolie und gelangt schließlich linear polarisiert zu einem Prismenanalysator, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zu der der Laserlichtquelle eingestellt ist. Das vom Analysator nicht ausgelöschte Licht trifft dann nach Durchlaufen eines Infrarot-, eines Rot- und eines Neutralgraufilters auf einen Fotodetektor, dessen lichtempfindliche Fläche (PIN-Fotodiode) vom Laserstrahl gut ausgeleuchtet wird, so daß keine weiteren optischen Bauelemente in den Strahlengang gebracht werden mußten. Senkrecht zur Beobachtungsrichtung der Spannungsdoppelbrechung und senkrecht zur Belastung wurde gleichzeitig mit den spannungsoptischen Messungen die mechanische Deformation der Glasproben beobachtet. Hierzu wurde ein berührungsfrei arbeitendes elektrooptisches Extensometer verwendet, um die Spannungs- und Temperaturverteilung in den Glasproben nicht zu stören. Über die Ergebnisse der mechanischen Messungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden [15].

2.4. Heizeinrichtung

Zur gleichmäßigen Erwärmung der Proben und ihrer Halterung wurde ein Rohröfen verwendet mit einer sehr langen temperaturkonstanten Zone und sechs optischen Durchführungen zur Beobachtung der

Spannungsdoppelbrechung und der Dilatation der Glasproben. Zur Kompensation der Wärmeableitung über die Druckstempel wurde der Ofenaufbau durch zwei zusätzliche Rohrheizelemente um die Druckstempel herum mit regelbarer Heizleistung ergänzt. Die Probentemperatur wurde mit drei NiCr-Ni-Miniatur-Mantelthermoelementen, verteilt über die Länge der Proben, gemessen. Die Zusatzheizungen wurden so eingestellt, daß die Temperaturdifferenz entlang der Glasproben maximal ± 1 K betrug. Um die Temperaturdifferenz zwischen dem Innern der Glasstäbe und den Temperaturmeßstellen an der Glasoberfläche gering zu halten, wurden die Thermoelemente so verlegt, daß die Wärmeableitung entlang der Thermoelemente gering blieb; zusätzlich wurden die Meßspitzen der Mantelthermoelemente auf der Oberfläche der Glasproben festgekittet. Bei vergleichenden Messungen hat sich gezeigt, daß mit Thermoelementen, die lediglich in der Nähe der Glasoberfläche ohne unmittelbaren Kontakt zur Glasprobe fixiert waren, bereits um 7 K höhere Temperaturen im Einfrierbereich gemessen wurden. Bevor jedoch spannungsoptische Messungen durchgeführt wurden, wurden die Glasproben in der Belastungseinrichtung jeweils bis zu 12 h lang auf der konstanten Meßtemperatur belassen, um ein möglichst ausgeglichenes Temperaturprofil über die Länge sowie auch über den Querschnitt der Glasstäbe zu erzielen.

3. Optisches Meßverfahren

Nach dem spannungsoptischen Gesetz ist die Differenz der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von zwei senkrecht zueinander polarisierten Wellen einer Wellenfront proportional zur Differenz der Hauptspannungen in der Ebene der Wellenfront. Die aus dieser Differenz der beiden Phasengeschwindigkeiten folgende Differenz der Brechungsindizes ist die Doppelbrechung Δn , und der Proportionalitätsfaktor ist der spannungsoptische Koeffizient C , der im folgenden in der Dimension Brewster ($1 \text{ B} = 1 \text{ (nm/mm)/(N/mm}^2\text{)}$) angegeben wird.

$$\Delta n = C \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) . \quad (1)$$

Nachdem das Licht den Glaskörper der Dicke d durchlaufen hat, haben die beiden senkrecht zueinander polarisierten Wellen einer Lichtwellenfront den Gangunterschied

$$G = d \cdot \Delta n = C \cdot d \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) . \quad (2)$$

Zur Bestimmung des spannungsoptischen Koeffizienten wird der optische Gangunterschied bei mehreren verschiedenen großen Druckspannungen gemessen und daraus die Steigung der Geraden $G(\sigma)$ berechnet. Bei niedrigen Temperaturen, bei denen sich das Glas wie

ein ideal elastischer Körper verhält, ist die Dauer der Belastung ohne Bedeutung, und die verschiedenen bekannten Meßverfahren [16 und 17] unterscheiden sich nur hinsichtlich der Meßgenauigkeit und des Zeitaufwandes für Messung und Auswertung. Bei höheren Temperaturen, bei denen sich das Glas viskoelastisch verhält, sind Verfahren zu bevorzugen, die genaue Messungen innerhalb sehr kurzer Zeit gestatten, damit die Geometrieänderungen der Proben durch viskoses Fließen unter Belastung möglichst gering bleiben. Bei den üblicherweise angewendeten Kompensationsverfahren zur Bestimmung der Spannungsdoppelbrechung kann der optische Gangunterschied erst dann gemessen werden, wenn der eigentliche Belastungsvorgang beendet ist. Der Experimentator benötigt dann noch einige Sekunden, um den jeweils verwendeten Kompensator einstellen und ablesen zu können. Bei der Untersuchung der Zeitabhängigkeit des spannungsoptischen Verhaltens verstreicht daher immer eine gewisse Zeit vom Beginn der Belastung bis zur ersten Messung der Doppelbrechung, so daß das spannungsoptische Verhalten des Glases bei kurzen Belastungszeiten bzw. kurzen Relaxationszeiten der Messung nicht zugänglich ist. Bei Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des spannungsoptischen Koeffizienten wird daher meist der Wert angegeben, der zu einem bestimmten, durch das gewählte Meßverfahren bedingten Zeitpunkt nach Beginn des Belastungsvorganges (z. B. nach 10 s) gemessen wurde [4, 9 bis 14, 18 und 19].

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein Intensitätsverfahren angewendet, das in der technischen Spannungsoptik und bei Verwendung von Kunststoffen mit großem spannungsoptischen Effekt benutzt wird [16, 17, 20 und 21]. Bei der Untersuchung der spannungsoptischen Eigenschaften von Gläsern fand diese Methode bisher nur selten Verwendung [22 und 23], obwohl sie in Verbindung mit fotometrischen Geräten recht genaue Messungen gestattet und auch bei dynamischen Belastungsvorgängen angewendet werden kann.

Bei dem in Abschnitt 2.3. beschriebenen Aufbau eines Dunkelfeld-Zirkularpolariskops gilt für die Intensität des Lichts, das durch den Analysator hindurch zum Fotodetektor gelangt,

$$I = I_0 \cdot \sin^2(\pi \cdot G/\lambda), \quad (3)$$

wobei λ die Wellenlänge des verwendeten monochromatischen Lichts (632,8 nm), G der optische Gangunterschied und I_0 die maximale Lichtintensität sind, die bei einer spannungsfreien Glasprobe und paralleler Ausrichtung der Polarisationssebene von Polarisator und Analysator auf den Fotodetektor trifft. Das Einsetzen von Gleichung (2) liefert den Intensitätsverlauf als Funktion der auf die Glasprobe wirkenden einachsigen Druckspannung:

$$I = I_0 \cdot \sin^2(\pi \cdot C \cdot d \cdot \sigma/\lambda), \quad (4)$$

wobei die Periode der Sinusquadratfunktion von der Wellenlänge des verwendeten Lichts, der Probendicke und von der Größe des spannungsoptischen Koeffizienten bestimmt wird. Bei einachsiger Druck- oder Zugspannung verschwindet die sekundäre Hauptspannung σ_2 wegen der Symmetrie des Spannungstensors; die Hauptspannung σ_1 ist gleich der wirksamen Druckspannung, die aus der mit der Prüfmaschine direkt gemessenen Druckkraft und dem Probenquerschnitt berechnet wird.

Aus Gleichung (3) folgt, daß die Restlichtintensität I Null wird, wenn der optische Gangunterschied gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge des verwendeten Lichts ist, und die Intensität I maximal wird, wenn der Gangunterschied gleich einem ungeradzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge ist. Zur Berechnung des spannungsoptischen Koeffizienten ist nun die Druckspannung bzw. die Druckspannungsdifferenz zu bestimmen, die erforderlich ist, um einen solchen Gangunterschied bzw. Vielfache davon hervorzurufen:

$$C = G/(d \cdot \Delta\sigma). \quad (5)$$

Ebenso läßt sich der optische Gangunterschied leicht bei beliebigen Zwischenwerten der Restlichtintensität bestimmen, so daß auch bei Belastungsversuchen mit kleinen Druckspannungsamplituden der spannungsoptische Koeffizient des Glases bestimmt werden kann. Für genaue Messungen sind jedoch größere Druckspannungsamplituden zu bevorzugen, bei denen die \sin^2 -Funktion über mindestens eine Periode ausgemessen werden kann, da in der Praxis weder die Restlichtintensität bei der Bedingung $G = i \cdot \lambda$ völlig verschwindet, noch die Maximalintensität gemäß der Bedingung $G = (2i + 1) \cdot \lambda/2$ über längere Zeit konstant bleibt. Dies ist einerseits durch die nur endliche Genauigkeit der optischen Bauteile und andererseits dadurch bedingt, daß die Strahlungsleistung der Lichtquelle geringfügig schwankt, die Glasproben beim Belastungsvorgang gegenüber der spannungsoptischen Bank, die fest mit dem Lastrahmen der Prüfmaschine verbunden ist, geringfügig vertikal verschoben werden und nicht zuletzt dadurch, daß das Glas – besonders bei hohen Temperaturen – bei Belastung geringfügig deformiert wird.

Bei der experimentellen Durchführung der spannungsoptischen Messungen wurde die Druckkraft auf die Glasproben variiert und das der Lichtintensität proportionale Ausgangssignal des Fotodetektors über der Druckspannung aufgetragen. Im Temperaturbereich des ideal-elastischen Verhaltens der Gläser ist die Belastungskinetik dabei ohne Bedeutung. Bei höheren Temperaturen, bei denen sich das Glas viskoelastisch verhält, wurde die Druckspannung

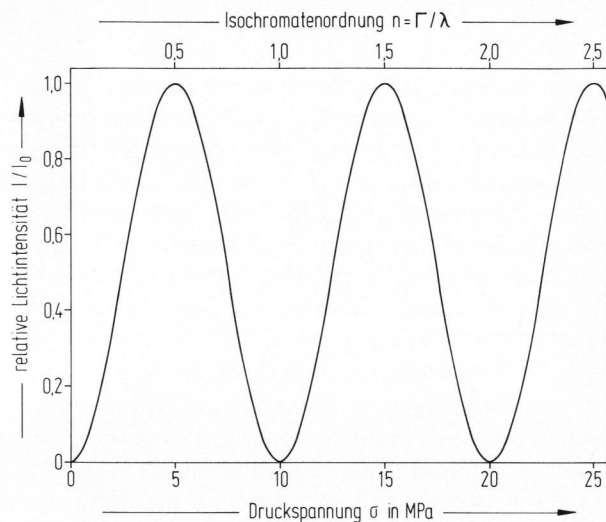


Bild 2. Intensität des Lichts, das vom Dunkelfeldpolaroskop als Funktion der einachsigen Druckspannung in einer Glasprobe auf den Fotodetektor trifft.

zeitlich linear mit einer bestimmten Geschwindigkeit erhöht, wobei die Ausgangsspannung des Fotodetektors und das elektrische Kraftsignal der Prüfmaschine in XY-Darstellung aufgezeichnet wurden (Bild 2). Die Druckkraft wurde dabei bis maximal 10 kN entsprechend einer maximalen Druckspannung von 25 MPa gesteigert und die Proben sofort anschließend wieder mit der gleichen Geschwindigkeit entlastet. Für die Bestimmung des spannungsoptischen Koeffizienten wurde jedoch nur der während des Belastungsvorgangs aufgezeichnete Kurvenverlauf verwendet. Bei geringen Belastungsgeschwindigkeiten ($0,1$ bis 5 MPa s^{-1} , entsprechend Belastungszeiten von 500 bis 10 s) wurden diese Kurven mit einem XY-Schreiber aufgezeichnet, bei hohen Belastungsgeschwindigkeiten (10 bis 1000 MPa s^{-1} , entsprechend Belastungszeiten von 5 s bis 50 ms) auf einem Oszilloskop dargestellt und fotografisch festgehalten. Die Standardabweichung der Einzelmeßwerte vom Mittelwert des spannungsoptischen Koeffizienten bei konstanten Versuchsbedingungen betrug bei geringen Belastungsgeschwindigkeiten $\pm 0,3 \%$ und bei hohen Belastungsgeschwindigkeiten auf Grund der geringeren Genauigkeit des Oszilloskopbildes und zusätzlicher Verzeichnungen bei der fotografischen Aufnahme und Reproduktion $\pm 0,8 \%$.

Zur Überprüfung des Intensitätsverfahrens wurden bei Raumtemperatur wiederholt Kontrollmessungen mit verschiedenen anderen Meßverfahren zur Bestimmung des spannungsoptischen Koeffizienten durchgeführt, wobei sich mit dem fotometrischen Verfahren eine deutlich höhere Genauigkeit als mit den Meßverfahren nach Sénarmont und Tardy erzielen ließ. Die Kompensationsmethoden nach Berek und Babinet-Soleil lieferten dieselben Ergebnisse mit ähnlich hoher Genauigkeit wie das Intensitätsverfah-

ren, dies jedoch bei mehr als fünffach höherem Zeitaufwand für Messung und Auswertung.

4. Ergebnisse

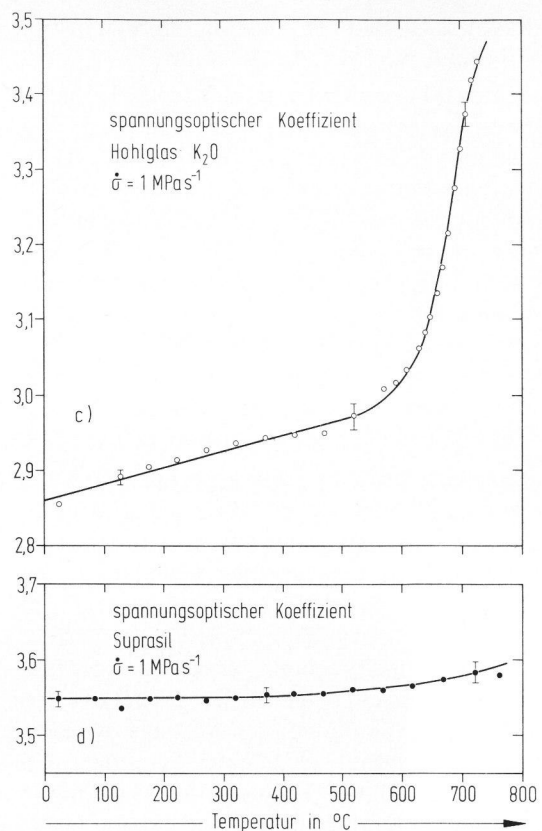
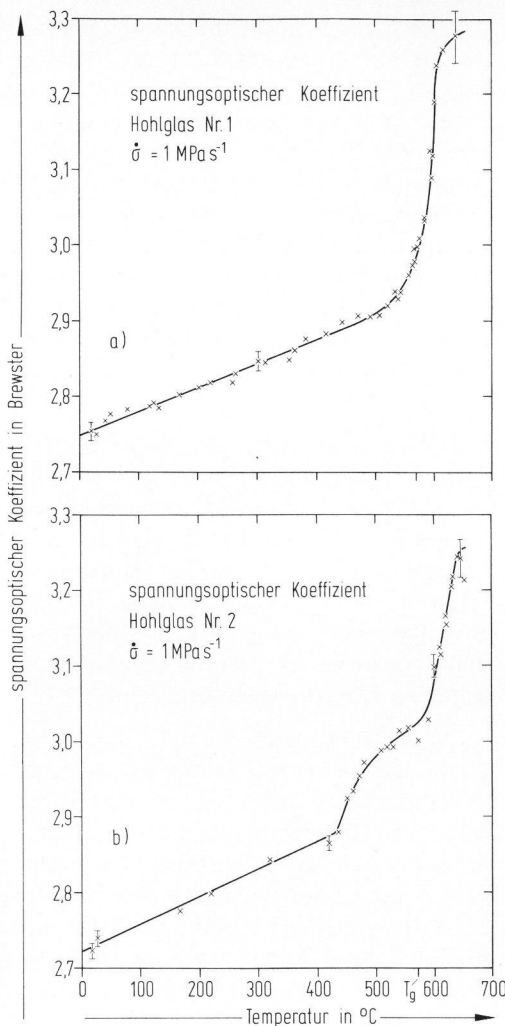
An allen verwendeten Glasproben wurde die Temperaturabhängigkeit des spannungsoptischen Koeffizienten bestimmt, wobei die Probentemperatur schrittweise von Raumtemperatur bis maximal 100 K oberhalb der Transformationstemperatur des Glases erhöht wurde.

Um die Einstellung eines möglichst ausgeglichenen radialen und axialen Temperaturgleichgewichtes zu gewährleisten, wurde die vorgesehene Temperatur konstant gehalten, bevor die spannungsoptischen Messungen begonnen wurden. Bei Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur betrug die Wartezeit – nachdem die Temperatur der Glasoberfläche einen konstanten Wert erreicht hatte – 8 bis 12 h und bei Temperaturen oberhalb T_g 2 bis 3 h. Eine weitgehende Stabilisierung des Glaszustandes kann allerdings bei Temperaturen weit unterhalb T_g innerhalb dieses Zeitraumes von 12 h nicht erwartet werden [24]. Als Maß für die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes wurde die Wärmedehnung der Glasprobe und der metallischen Kraftübertragungstempel gewertet, die mit Hilfe des induktiven Wegaufnehmers im hydraulischen Arbeitszylinder der Prüfmaschine bei konstant gehaltener Druckspannung von $0 \pm 0,02 \text{ MPa}$ in der Glasprobe registriert wurde.

Bei Temperaturen unterhalb T_g wurde die Spannungsdoppelbrechung der Gläser bei der Belastungsgeschwindigkeit von 1 MPa s^{-1} gemessen; höhere oder geringere Belastungsgeschwindigkeiten führen in diesem Temperaturbereich zu denselben Ergebnissen. Der gesamte Belastungsvorgang nimmt bei dieser Geschwindigkeit weniger als 50 s in Anspruch, und die Meßsignale lassen sich bequem mit einem XY-Schreiber aufzeichnen.

Bei höheren Temperaturen wurden mehrere Messungen mit verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten durchgeführt, wobei zwischen den einzelnen Belastungsvorgängen Pausen von mindestens der zehnfachen Dauer des vorangegangenen Belastungsexperiments eingelegt wurden.

Bei Temperaturen von mehr als 30 K oberhalb T_g , bei denen die Glasstäbe unter der kurzzeitigen Druckbelastung bereits plastisch deformiert wurden, konnte die Probendeformation durch die Anwendung einer geringen Zugspannung während der Erholungsdauer der Proben wieder ausgeglichen werden. Dabei erwies sich die gleichzeitige Messung der mechanischen Deformation mit einem optischen Extensometer als sehr hilfreich; die Proben wurden so lange einer Zugspannung unterworfen, bis sie wieder ihre ursprüngliche Länge vor dem Belastungsversuch erreicht hatten. Die Annahme, daß mit der



Bilder 3a bis d. Temperaturabhängigkeit der spannungsoptischen Koeffizienten der untersuchten Gläser bei der Belastungsgeschwindigkeit von 1 MPa s^{-1} ; a) industrielles Hohlglas (1. Charge), b) industrielles Hohlglas (2. Charge), c) modifiziertes Hohlglas (mit K_2O an Stelle von Na_2O), d) Kieselglas (SUPRASIL).

Wiederherstellung der Probenlänge auch der Probenquerschnitt weitgehend wiederhergestellt ist, wurde durch die gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte bestätigt. Ohne diese Korrektur der Probengeometrie ergeben sich bei jedem nachfolgenden Meßvorgang etwas geringere Werte für den spannungsoptischen Koeffizienten, wenn für die rechnerische Auswertung aller Messungen bei einer Temperatur konstante Werte für den Probenquerschnitt und den Lichtweg durch die Probe angenommen werden (siehe [11 und 13]).

Um trotz dieser Maßnahme den Fehler bei der Umrechnung der Druckkraft in die wirksame Druckspannung ohne Kenntnis der temperatur- und zeitabhängigen Werte der Poissonzahl gering zu halten, wurde nur eine maximale Probendehnung von 1 % je Einzelmessung zugelassen. Da andererseits für das optische Meßverfahren im Hinblick auf die Meßgenauigkeit eine möglichst große Druckspannung amplitude zu verwenden ist, wurde die maximale Belastungsdauer auf 100 s bzw. die minimale Belastungsgeschwindigkeit auf $0,5 \text{ MPa s}^{-1}$ bei den Messungen im Einfrierbereich der Gläser begrenzt.

Der Verlauf des spannungsoptischen Koeffizienten als Funktion der Temperatur bei der Belastungsgeschwindigkeit von 1 MPa s^{-1} der vier untersuchten Gläser ist in den Bildern 3a bis d dargestellt. Beim industriellen Hohlglas Nr. 1 hat der spannungsoptische Koeffizient bei Raumtemperatur den Wert $2,75 \pm 0,01 \text{ B}$ und steigt bis etwa 50 K unterhalb der Transformationstemperatur innerhalb der Meßtoleranz linear mit einer Steigung von $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$ um insgesamt 6 % an (Bild 3a). Im Einfrierbereich steigt der spannungsoptische Koeffizient bei dieser Belastungsgeschwindigkeit innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls sehr steil um 13 % an und scheint dann einem Endwert oder Maximum zuzustreben.

Auch der spannungsoptische Koeffizient des industriellen Hohlglases Nr. 2 steigt von Raumtemperatur ($C = 2,74 \pm 0,01 \text{ B}$) zu höheren Temperaturen zunächst linear mit einer Steigung von $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$ an (Bild 3b). Im Temperaturbereich zwischen 430 und der Transformationstemperatur bei 569 °C zeigt der Kurvenverlauf eine Unregelmäßigkeit, die bisher noch nicht gedeutet werden kann.

Oberhalb von T_g schließt sich wieder ein Steilanstieg an, der oberhalb von 650°C abflacht.

Als drittes Glas wurde ein modifiziertes Hohlglas (mit K_2O an Stelle von Na_2O) untersucht (Bild 3c). Auch für dieses Glas wurde ein innerhalb der Meßtoleranz mit der Temperatur linear ansteigender Verlauf des spannungsoptischen Koeffizienten von Raumtemperatur ($C = 2,85 \pm 0,01 \text{ B}$) bis 520°C , also 140 K unterhalb T_g , beobachtet. Bis zu dieser Temperatur beträgt der Anstieg 4% , und als Steigung der Kurve ergibt sich $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$. Im Einfrierbereich dieses Glases zeigt der spannungsoptische Koeffizient wiederum einen Steilanstieg, der im Bereich der höchsten Meßtemperaturen flacher wird.

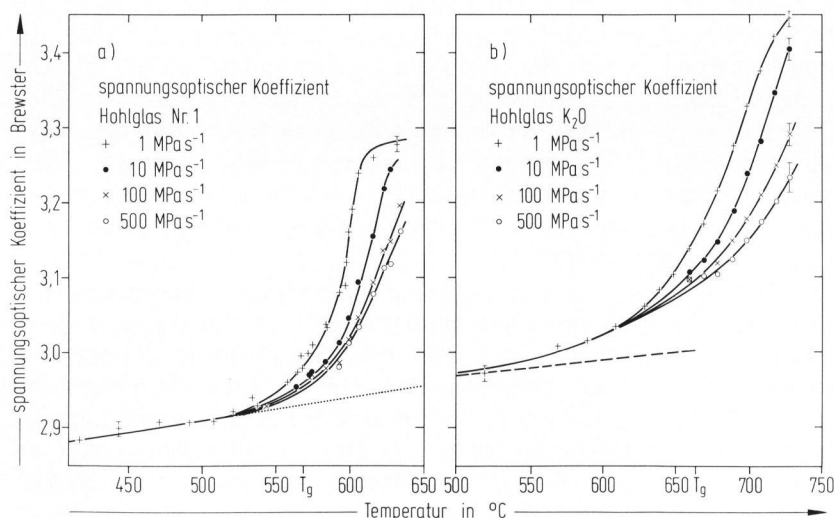
Als Vergleich zu den vorher untersuchten Alkali-Calciumsilicatgläsern wurde die Temperaturabhängigkeit des spannungsoptischen Koeffizienten an einem Kieselglas der Qualität SUPRASIL gemessen (Bild 3d). Von Raumtemperatur ($C = 3,55 \pm 0,01 \text{ B}$) bis etwa 350°C bleibt der Effekt der Spannungsdoppelbrechung praktisch konstant und steigt für höhere Temperaturen progressiv an. Bei linearer Approximation dieses Anstiegs zwischen 450 und 725°C ergibt sich eine Steigung von $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$. Höhere Temperaturen ließen die Kraftübertragungstempel nicht mehr zu.

Obwohl der Charakter dieser Kurven dem Verlauf der Wärmedehnungskurven der Gläser ähnlich ist, hat die thermisch bedingte Änderung der Probengeometrie nur einen sehr geringen Einfluß auf die Ergebnisse der spannungsoptischen Messungen. Ohne Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung der Gläser wären die berechneten spannungsoptischen Koeffizienten um maximal $0,25\%$ und damit die Steigungen der $C(T)$ -Kurven um weniger als 3% größer als in den Diagrammen dargestellt, so daß auch die nicht korrigierten Werte noch innerhalb der Meßtoleranz liegen.

Am industriellen Hohlglas Nr. 1 und am modifizierten Hohlglas (mit K_2O an Stelle von Na_2O) wurden weitere Messungen im viskoelastischen Bereich mit verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß bei Anwendung höherer Belastungsgeschwindigkeiten der Steilanstieg des spannungsoptischen Koeffizienten als Funktion der Temperatur zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. In den Bildern 4a und b ist dieser Verlauf für einige Belastungsgeschwindigkeiten dargestellt und als gestrichelte Linie die Extrapolation des linearen Anstiegs bei niedrigen Temperaturen.

Der spannungsoptische Koeffizient ist für diese beiden Glaszusammensetzungen als Funktion der Belastungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen in den Bildern 5a und b wiedergegeben. Hieraus ist zu sehen, daß die Zunahme der spezifischen Spannungsdoppelbrechung mit der Temperatur im viskoelastischen Bereich bei geringen Belastungsgeschwindigkeiten stärker ausgeprägt ist als bei schnellen Deformationsvorgängen.

In Kriechversuchen, d. h. in Versuchen, bei denen nach dem eigentlichen Belastungsvorgang die Druckspannung zeitlich konstant gehalten wird, konnte die Zeitabhängigkeit des spannungsoptischen Effekts der Gläser nur qualitativ beobachtet werden, da sich infolge der Änderung der Glaskörpergeometrie durch viskoses Fließen unter Belastung auch die Abbildung des Lichtstrahls auf den Fotodetektor ändert. Für quantitative Messungen müßte ein Kompensationsverfahren angewendet werden, das es erlaubt, den hohen Anteil der momentanen Doppelbrechung der verwendeten Gläser exakt zu kompensieren, so daß die relativ geringe zeitliche Änderung der Spannungsdoppelbrechung unter konstanter einachsiger Druckspannung einer genaueren Messung zugänglich wird.



Bilder 4a und b. Temperaturabhängigkeit der spannungsoptischen Koeffizienten des industriellen Hohlglases Nr. 1 und des modifizierten Hohlglases bei verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten im Einfrierbereich der Gläser. Als gestrichelte Kurve ist die lineare Extrapolation des Anstiegs des spannungsoptischen Koeffizienten im Bereich niedrigerer Temperaturen eingezeichnet;

a) industrielles Hohlglas Nr. 1, b) modifiziertes Hohlglas (mit K_2O an Stelle von Na_2O).

5. Auswertung und Diskussion

Auf Grund theoretischer Modellrechnungen wurde festgestellt, daß die spezifische Doppelbrechung viskoelastischer Körper bei konstanter Temperatur eine Funktion der mechanischen Spannung, der Belastungsgeschwindigkeit und der Dehnungsgeschwindigkeit, aber unabhängig von der Gesamtdehnung ist [25 und 26]. Wenn die mechanische Spannung als unabhängige Variable vorgegeben wird, ist der spannungsoptische Koeffizient also nur eine Funktion der Belastungsgeschwindigkeit, die in den vorliegenden isothermen Experimenten im Bereich von $5 \cdot 10^{-1}$ bis 10^{+3} MPa s⁻¹ variiert wurde. Die Dehnungsgeschwindigkeit ist dann eine von Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit abhängige Variable.

Um das viskoelastische Verhalten der Gläser in einem größeren Zeitintervall darzustellen, als es bei den einzelnen isothermen Experimenten einer Messung zugänglich war, bietet sich die Methode der reduzierten Variablen nach dem Temperatur-Zeit-Äquivalenzprinzip rheologisch einfacher Stoffe an [27]. Für organische Gläser ist die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf die Ergebnisse spannungsoptischer Messungen gezeigt worden [18 bis 21] und in ähnlicher Weise auf die Darstellung der verzögerten Spannungsdoppelbrechung eines Bleisilicatglases durch Geffcken und Jacobsen [13].

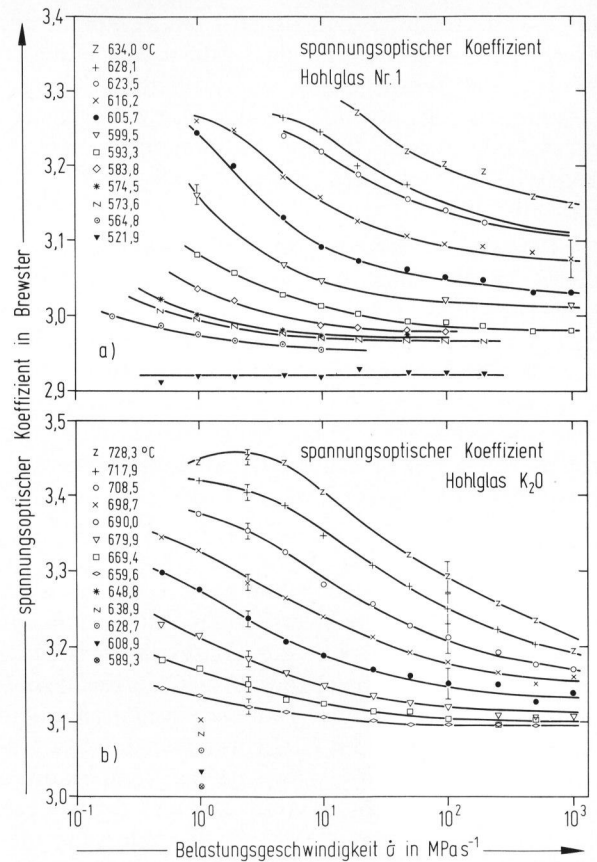
Die Kurvenschar der bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Belastungsgeschwindigkeit gemessenen spannungsoptischen Koeffizienten (Bilder 5a und b) läßt sich damit auf eine einzige Kurve (Masterkurve) für den spannungsoptischen Koeffizienten in einem erweiterten Belastungsgeschwindigkeitsbereich reduzieren, wobei die Belastungsgeschwindigkeit auf eine zunächst beliebige Referenztemperatur innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches bezogen wird. Im folgenden wird die dilatometrisch bestimmte Transformationstemperatur der Gläser als Referenztemperatur verwendet.

$$C(\dot{\sigma}_0, T_0) = C(\dot{\sigma}_R, T) \cdot N(T) \tag{6}$$

Für die Koordinatentransformation der Zeit- bzw. Belastungsgeschwindigkeitsachse wird der Verschiebungsfaktor, dessen Temperaturabhängigkeit durch die WLF-Gleichung beschrieben wird [27], verwendet

$$\log a_T = -c_1 (T - T_g) / (c_2 + T - T_g) \tag{7}$$

Zusätzlich zur horizontalen Verschiebung der Meßkurven entlang der Abszisse muß der spannungsoptische Koeffizient mit einer Funktion N(T) multipliziert werden, um der zeitunabhängigen Änderung von C als ausschließliche Funktion der Temperatur Rechnung zu tragen.



Bilder 5a und b. Spannungsoptischer Koeffizient des industriellen Hohlglases Nr. 1 bzw. des modifizierten Hohlglases als Funktion der Belastungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen; a) industrielles Hohlglas Nr. 1, b) modifiziertes Hohlglas.

Durch Extrapolation der spannungsoptischen Koeffizienten auf unendlich große Belastungsgeschwindigkeiten läßt sich eine Trennung in einen momentanen und einen verzögerten Anteil des spannungsoptischen Effekts vornehmen. Geffcken und Jacobsen [13] haben bei Retardationsversuchen eine ähnliche Erscheinung an einem Bleisilicatglas (Pockelsglas) im Einfrierbereich festgestellt. Bei diesem Glas zeigte der momentane spannungsoptische Effekt bis zu Temperaturen von 15 K oberhalb T_g dieselbe Temperaturabhängigkeit wie im elastischen Bereich; für die verzögerte Spannungsdoppelbrechung stellte sich nach genügend langer Beobachtungsdauer ein nahezu temperaturunabhängiger Endwert ein, der etwa 700 % größer war als der momentane Effekt. Bei den hier verwendeten Hohlgläsern ist der Anstieg des „momentanen“ spannungsoptischen Koeffizienten im Temperaturbereich bis 60 K oberhalb T_g deutlich stärker als im elastischen Bereich der Gläser und kann in erster Näherung linear approximiert werden. Der Temperaturkoeffizient der „momentanen“ Spannungsdoppelbrechung oberhalb T_g beträgt für das modifizierte Hohlglas (mit K₂O an Stelle von Na₂O) $9,7 \cdot 10^{-4}$ B K⁻¹ und ist damit um 460 % größer als

im Bereich niedriger Temperaturen ($T < (T_g - 150 \text{ K})$). Für das industrielle Hohlglas können die Werte wegen der größeren Meßwertstreuungen, die mit der „Kürze“ (bzw. geringeren Steifigkeit) dieses Glases zusammenhängen, nur abgeschätzt werden zu: $3,2 \cdot 10^{-4}$ bis $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ B K}^{-1}$.

Ob die verzögerte Spannungsdoppelbrechung dieser Gläser einen (eventuell temperaturabhängigen) Endwert bei sehr langer Belastungsdauer ($t \rightarrow \infty$) erreicht, kann nach den vorliegenden Ergebnissen nicht entschieden werden, da asymptotisch angenäherte Maximalwerte für die spannungsoptischen Koeffizienten einer direkten Messung nicht zugänglich waren. Nach der Theorie der Fotoviskoelastizität [25 und 26] erreicht der zeitabhängige Anteil des spannungsoptischen Koeffizienten erst dann konstante Werte, wenn bei konstanter Spannung die Dehnungsgeschwindigkeit konstant wird. Letzteres trifft jedoch erst dann zu, wenn die elastische Nachgiebigkeit des Glases ihren (temperaturabhängigen) Gleichgewichtswert erreicht hat, d. h. wenn die weitere Probendeformation allein durch einen stationären Fließvorgang bedingt ist. Dabei werden aber die Glasproben bei Temperaturen bis zu 60 K oberhalb T_g bereits so stark deformiert, daß die Randbedingungen für die Messung des spannungsoptischen Koeffizienten (siehe Abschnitt 3.) nicht mehr erfüllt sind. Die Abflachung der isothermen Kurven für die spannungsoptischen Koeffizienten bei den höchsten Meßtemperaturen im Bereich geringer Belastungsgeschwindigkeiten (siehe Bild 5b) werden daher vor allem auf eine zu starke plastische Deformation der Proben zurückgeführt und können nicht ausschließlich als Annäherung an den Endwert des zeitabhängigen spannungsoptischen Koeffizienten gewertet werden. Der verzögerte Anteil der spezifischen Spannungsdoppelbrechung der verwendeten Hohlgeläser beträgt selbst bei den höchsten hier angewendeten Temperaturen weniger

als 10 % der momentanen Spannungsdoppelbrechung, so daß sich bereits eine geringe Reduzierung der wirksamen Druckspannung in den Glasproben – bedingt durch die Querschnittsvergrößerung durch das viskose Fließen unter Belastung – weitaus stärker auf die meßbare Gesamtdoppelbrechung auswirkt als der zeitliche Anstieg der verzögerten Spannungsdoppelbrechung.

Ohne genaue Kenntnis des Endwertes der verzögerten Spannungsdoppelbrechung muß die reduzierte Kurve für den spannungsoptischen Koeffizienten als Funktion der auf T_g bezogenen Belastungsgeschwindigkeit schrittweise konstruiert werden. Nach Subtraktion des momentanen Anteils, als ersten Ansatz für die Normierungsfunktion $N(T)$, lassen sich die isothermen Kurven der verzögerten spannungsoptischen Koeffizienten

$$C(\dot{\sigma}, T) - C(\dot{\sigma} \rightarrow \infty, T)$$

durch Zeitverschiebung nur im Bereich hoher und mittlerer Belastungsgeschwindigkeiten gut zur Dekkung bringen. Im Bereich geringer Belastungsgeschwindigkeiten kann durch diese Normierungsfunktion allein keine befriedigende Übereinstimmung erzielt werden, so daß eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit für die Höhe des Endwertes der verzögerten Spannungsdoppelbrechung angenommen werden muß.

Aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen kann zwar die Höhe der Endwerte der verzögerten Spannungsdoppelbrechung bei sehr langer Belastungsdauer bzw. bei sehr kleiner Belastungsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur nicht bestimmt werden, jedoch läßt sich deren Temperaturabhängigkeit abschätzen. Mit dem Maximalwert des spannungsoptischen Koeffizienten bei der höchsten Meßtemperatur als Bezugspunkt wurde die Temperaturabhängigkeit linear approximiert und der Temperaturkoeffizient nach der „trial-and-error“-Methode zu $(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ B K}^{-1}$ bestimmt.

Mit der Einführung der stark temperaturabhängigen Endwerte für den verzögerten spannungsoptischen Koeffizienten als zweiten Term der Normierungsfunktion $N(T)$ lassen sich die normierten isothermen Kurven der spannungsoptischen Koeffizienten

$$C_N(\dot{\sigma}, T) = \frac{C(\dot{\sigma}, T) - C(\dot{\sigma} \rightarrow \infty, T)}{C(\dot{\sigma} \rightarrow 0, T) - C(\dot{\sigma} \rightarrow \infty, T)} \quad (8)$$

durch Zeitverschiebung ohne Widersprüche zur Dekkung bringen und als Masterkurve für den belastungsgeschwindigkeitsabhängigen spannungsoptischen Koeffizienten darstellen (Bild 6). Die sich dabei ergebenden Verschiebungsfaktoren stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit und unter Berücksichtigung des einfachen linearen Ansatzes für die Temperaturabhängigkeiten der momentanen und der verzögerten

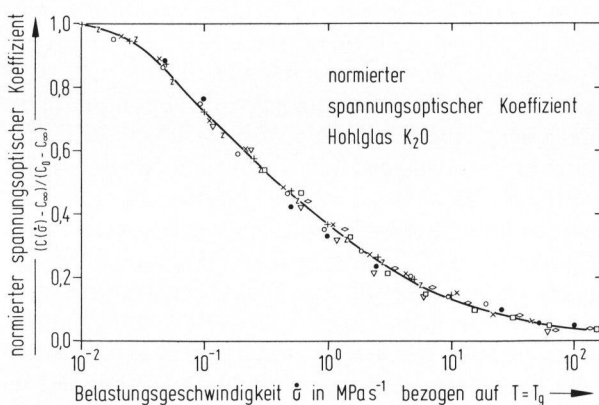


Bild 6. Reduzierte Masterkurve des normierten spannungsoptischen Koeffizienten des modifizierten Hohlglases als Funktion der auf die Transformationstemperatur des Glases bezogenen Belastungsgeschwindigkeit.

ten Spannungsdoppelbrechung sehr gut mit den Verschiebungsfaktoren aus den mechanischen Messungen überein (Bild 7). Dies zeigt, daß die mechanischen und spannungsoptischen viskoelastischen Funktionen dieses modifizierten Hohlglases derselben Zeitabhängigkeit als Funktion der Temperatur genügen, obwohl die mechanischen Eigenschaften der Gläser im viskoelastischen Bereich hauptsächlich durch Translationsbewegungen und Platzwechsellvorgänge der Netzwerkbildner und -wandler bestimmt werden, wohingegen die optischen Eigenschaften die Dipolausrichtung der das Glas aufbauenden Polyeder und Ionen widerspiegeln. Die Übereinstimmung der Verschiebungsfaktoren läßt den Schluß zu, daß die Position und der Zustand der polarisierbaren Strukturbestandteile der unterkühlten viskoelastischen Glasschmelze direkt mit den Konfigurationsänderungen der Fließeinheiten gekoppelt sind.

Die Kurvenschar der spannungsoptischen Koeffizienten als Funktion der Temperatur und der Belastungsgeschwindigkeit (Bild 5b) kann nach der Reduzierung der Variablen in drei Diagrammen übersichtlich dargestellt werden (Bilder 6 bis 8), aus denen alle Eigenschaften des spannungsoptischen Verhaltens des Glases im viskoelastischen Bereich abzulesen sind. Den Verlauf des normierten spannungsoptischen Koeffizienten (Gleichung (8)) als Funktion der Belastungsgeschwindigkeit zeigt Bild 6, wobei die auf der Abszisse dargestellten Werte der Belastungsgeschwindigkeit auf die Transformations-temperatur des Glases bezogen sind. Beim Übergang zu anderen Temperaturen im viskoelastischen Bereich des Glases gilt derselbe Verlauf, nur muß die Belastungsgeschwindigkeit $\dot{\sigma}_{T_g}$ durch den entsprechenden Verschiebungsfaktor aus Bild 7 dividiert werden:

$$\dot{\sigma}_T = \dot{\sigma}_{T_g} / a_T \tag{9}$$

mit

$$\log a_T = -15,32 \cdot (T - T_g) / (364,63 + T - T_g) \tag{10}$$

Um beispielsweise den Endwert des spannungsoptischen Koeffizienten experimentell zu beobachten, müßte für Messungen bei T_g die Belastungsgeschwindigkeit kleiner als $0,01 \text{ MPa s}^{-1}$ sein, d. h. der gesamte Belastungsvorgang würde hier länger als 1,5 h dauern. Bei einer Temperatur von 90 K oberhalb T_g könnte die Belastungsgeschwindigkeit bereits 10 MPa s^{-1} betragen, d. h. der Belastungsvorgang würde nur 5 s in Anspruch nehmen. Die gleiche Zeitabhängigkeit gilt auch für das Abklingen der verzögerten Spannungsdoppelbrechung nach Entlastung der Proben.

Die Komponenten der Normierungsfunktion, der spannungsoptische Koeffizient bei verschwindend kleiner Belastungsgeschwindigkeit

$$C(\dot{\sigma} \rightarrow 0) = 0,906 B + T \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} B K^{-1} \tag{11}$$

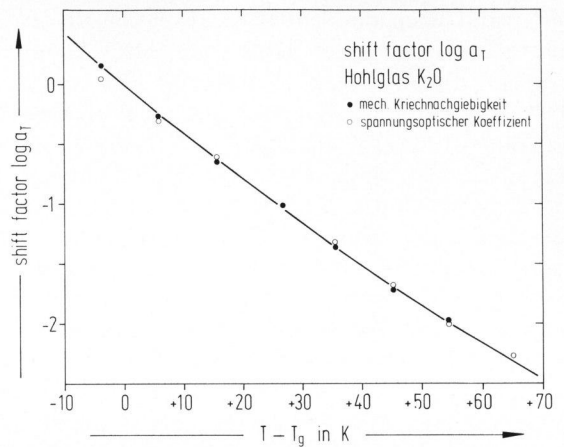


Bild 7. Zeitverschiebungsfaktor als Funktion der Temperaturdifferenz $T - T_g$ für das modifizierte Hohlglas aus mechanischen Retardationsversuchen [15] und spannungsoptischen Messungen.

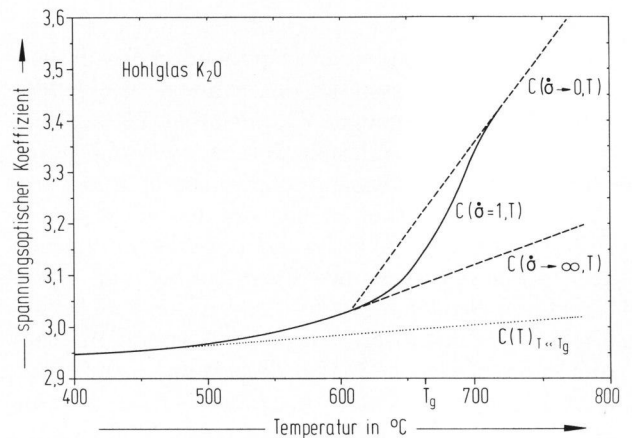


Bild 8. Approximierte Temperaturabhängigkeiten des momentanen Anteils des spannungsoptischen Koeffizienten $C(\dot{\sigma} \rightarrow \infty, T)$ und des Endwertes des verzögerten Anteils $C(\dot{\sigma} \rightarrow 0, T)$. Als durchgezogene Kurve sind die bei der Belastungsgeschwindigkeit von 1 MPa s^{-1} experimentell gemessenen Werte und als punktierte Kurve die lineare Extrapolation des Anstiegs des spannungsoptischen Koeffizienten im Temperaturbereich unterhalb T_g eingezeichnet.

und bei unendlich großer Belastungsgeschwindigkeit

$$C(\dot{\sigma} \rightarrow \infty) = 2,442 B + T \cdot 9,7 \cdot 10^{-4} B K^{-1} \tag{12}$$

sind als Funktion der Temperatur in Bild 8 zusammen mit dem Verlauf des bei der Belastungsgeschwindigkeit von 1 MPa s^{-1} gemessenen spannungsoptischen Koeffizienten dargestellt.

Die im viskoelastischen Bereich der Gläser mechanisch induzierte Spannungsdoppelbrechung ist auf Grund der vorliegenden Analyse teils momentan elastisch, teils verzögert elastisch bedingt. Bei isothermen Deformationsvorgängen unter einachsiger Druckspannung verschwindet der momentane Anteil der mechanisch induzierten Spannungsdoppelbrechung bei der Entlastung der Glasproben sofort, der verzögerte Anteil der Spannungsdoppelbrechung

klings erst nach der Entlastung langsam ab. Ließe man die Probe unter konstanter Druckspannung langsam abkühlen, so könnte nur der verzögert elastische Anteil der Spannungsdoppelbrechung eingefroren werden, wohingegen der elastische Anteil bei der Entlastung der Probe (bei Raumtemperatur) sofort verschwindet. Bei konstanter Druckspannung nimmt also die Höhe der einfrierbaren Spannungsdoppelbrechung mit steigender Temperatur zu. Solange der Endwert der verzögerten Spannungsdoppelbrechung noch nicht erreicht ist, ist die Höhe der einfrierbaren Spannungsdoppelbrechung außerdem von der Belastungsdauer abhängig. Diese Zeitabhängigkeit ist nach Bild 7 stark temperaturabhängig.

Aus der Notwendigkeit zur Normierung des verzögerten spannungsoptischen Koeffizienten für die Konstruktion einer reduzierten Masterkurve muß auf eine strukturelle Veränderung des Glasnetzwerkes im Einfrierbereich geschlossen werden [27]. Die relativ großen Temperaturkoeffizienten der momentanen und insbesondere der verzögerten Spannungsdoppelbrechung lassen sich durch eine mit steigender Temperatur zunehmende Polarisierbarkeit der einzelnen Ionen des Glasnetzwerkes oder/und durch eine zunehmende Anzahl polarisierbarer Ionen pro Volumeneinheit erklären. Da bei den verwendeten Hohlgläsern die Polarisierung der Sauerstoffionen des Glasnetzwerkes den Hauptbeitrag zur Spannungsdoppelbrechung liefert und die nichtbrückenbildenden Sauerstoffionen am stärksten polarisierbar sind, kann der steile Anstieg des spannungsoptischen Koeffizienten im Einfrierbereich des Glases als eine thermisch bedingte Depolymerisierung des Netzwerkes (reversible Netzwerkaufspaltung) gedeutet werden, wobei die Anzahl der Trennstellen pro Volumeneinheit im zeitlichen und räumlichen statistischen Mittel zunimmt. Unter der Einwirkung einer mechanischen Spannung benötigen die Netzwerkbruchstücke und Ionen eine gewisse Zeit, um von energetisch

ungünstigen in günstigere Positionen überzuwechseln. Dabei entstehen Trennstellen mit mechanischer Deformation und optischer Polarisation, die eine der Belastung entsprechende Vorzugsrichtung besitzen.

Die Verzögerung, mit der sich der verzögerte Anteil der Spannungsdoppelbrechung oberhalb T_g deutlich vom momentanen Anteil aufbaut und abgrenzt (siehe Bild 8 und die langen Relaxationszeiten dieses Effekts) ist natürlich dynamisch-viskoser Art. Strukturell heißt dies, daß die Netzwerkbruchstücke und Ionen Zeit benötigen, um von den energetisch günstigen Positionen des mechanisch belastungsfreien in andere energetisch günstige Positionen des belasteten Zustandes (Deformationen, eventuell sogar Orientierungen) überzuwechseln. Gleiches gilt für den Entlastungsvorgang bei Temperaturen oberhalb T_g .

Die anfangs zitierten Anisotropieeffekte bei der Formgebung von Gläsern [2 bis 4] und von Glasfasern [5 bis 7] hängen direkt von dem verzögerten spannungsoptischen Koeffizienten ab, d. h. sie sind in gleicher Weise zu deuten und stehen in indirektem Zusammenhang mit der unmittelbar in der Glaschmelze gemessenen Orientierungsdoppelbrechung [28], die etwa um zwei Größenordnungen höhere Werte als der verzögerte spannungsoptische Koeffizient zeigt.

Diese Untersuchungen wurden über die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, finanziell unterstützt. Die verwendete Prüfmaschine wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, die verwendeten Gläser von der Gerresheimer Glas AG, Düsseldorf-Gerresheim, und der Heraeus Quarzschmelze, Hanau, zur Verfügung gestellt. Dafür sei auch an dieser Stelle bestens gedankt; desgleichen Herrn Gerloff, Optisches Institut der TU Berlin, und Frau Lindemann für die Mühe bei der Probenpräparation und Herrn Hautmann für die Mithilfe bei der Konstruktion der Apparatur.

6. Literatur

- [1] Brückner, R.: Thermische Spannungen, Temperaturwechselbeständigkeit und Wärmespannungszahl. In: Jeben-Marwedel, H. und Brückner, R. (Hrsg.): Glastechnische Fabrikationsfehler. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1980. S. 46–50.
- [2] Coenen, M.: Einfluß der Anisotropie auf die Relaxation von Silicatgläsern und allgemeine Systematik der Dämpfungsmaxima in Gläsern. In: Prins, J. A. (Hrsg.): Physics of Non-Crystalline Solids, Proc. Int. Conf., Delft 1964. New York: Intersci. Publ. 1965. S. 444–460.
- [3] Merker, L.: Eingefrorene optische Anisotropien im gezogenen Tafelglas. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 419–424.
- [4] Kamptz, H. T. von und Žagar, L.: Untersuchungen an eingefrorenen elastomechanisch induzierten optischen Anisotropien in Kalk-Natrongläsern. Glastechn. Ber. **52** (1979) S. 75–81.
- [5] Merker, L.: Über die Festigkeit von Glasfasern verschieden starker Anisotropie. In: Symposium sur la résistance mécanique du verre et les moyens de l'améliorer. Florenz 1961. Charleroi: Union Sci. Continentale Verre 1962. S. 567–587.
- [6] Brückner, R.: Zur Struktur der Glasfasern, insbesondere der Kieselglasfasern. In: VII. Internat. Glaskongreß, Brüssel 1965. I.3.2/38. S. 1–12. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 210.]
- [7] Stockhorst, H. und Brückner, R.: Structure sensitive measurements on E-glass fibers. J. Non-Crystalline Solids. (In Vorb.)
- [8] Lindig, O.: Spannungsdoppelbrechung von Gläsern. In: Landoldt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl. Bd. 2, T. 8. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1962. S. 3-542–3-550.
- [9] Filon, L. N. G.: On the temperature variation of the photoelastic effect in strained glass. Proc. Roy. Soc. **A 89** (1914) S. 587–593.
- [10] Harris, F. C.: The photo-elastic constants of glass as affected by high temperatures and by lapse of time. Proc. Roy. Soc.

- A 106** (1924) S. 718–723. [Ref. Glastechn. Ber. **3** (1925/26) S. 60.]
- [11] Zee, A. F. van und Noritake, H. M.: Measurement of stress-optical coefficient and rate of stress release in commercial soda-lime glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 164–175. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 144.]
- [12] McGraw, D. A. und Babcock, C. L.: Effects of viscosity and stress level on rate of stress release in soda-lime, potash-barium, and borosilicate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **42** (1959) S. 330–336.
- [13] Geffcken, W. und Jacobsen, A.: Elastische und plastische Spannungsdoppelbrechung von Gläsern im Kühlbereich. In: *Advances in glass technology*. New York: Plenum Press 1962. S. 467–487.
- [14] Ginzburg, V. A. und Rekhson, S. M.: Changes in the optimal stress factor during stabilization of window glass. *Inorg. Materials* **8** (1972) S. 180–182. [Ref. Glastechn. Ber. **48** (1975) 75R0413.]
- [15] Manns, P. und Brückner, R.: Spannungs-Deformations-Verhalten einiger silicatischer Gläser im viskoelastischen Bereich. *Glastechn. Ber.* (In Vorb.)
- [16] Jessop, H. T.: Photoelasticity. In: Flügge, S. (Hrsg.): *Handbuch der Physik*. Bd. 6. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1958. S. 127–228.
- [17] Wolf, H.: *Spannungsoptik*. 2. Aufl. Bd. 1. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1976. [Ref. Glastechn. Ber. **50** (1977) 77R0237.]
- [18] Theocaris, P. S.: Creep and relaxation contraction ratio of linear viscoelastic materials. *J. Mech. Phys. Solids* **12** (1964) S. 125–138.
- [19] Brinson, H. F.: Mechanical and optical viscoelastic characterisation of Hysol 4290. *Exper. Mechanics* **8** (1968) S. 561–566.
- [20] Stein, R. S.; Onogi, S. und Keedy, D. A.: The dynamic birefringence of high polymers. *J. Polymer Sci.* **57** (1962) S. 801–821.
- [21] Stein, R. S.; Onogi, S.; Sasaguri, K. u. a.: Dynamic birefringence of high polymers. II. *J. appl. Phys.* **34** (1963) S. 80–89.
- [22] Michael, A. J.: Intensity method for stress-optical measurements. *J. opt. Soc. Amer.* **58** (1968) S. 889–894.
- [23] Abd El-Latif, A. K.: The application of a photometric method in stress determination. *Glass Technol.* **15** (1974) S. 99–104. [Ref. Glastechn. Ber. **48** (1975) 75R1400.]
- [24] Bast, J. de und Gilard, P.: Rhéologie du verre sous contrainte dans l'intervalle de transformation. *Comptes rendus de recherches de l'I.R.S.I.A. (Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture)*, Bruxelles 1969. Vol. 2. No. 36. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 160.]
- [25] Mindlin, R. D.: A mathematical theory of photo-viscoelasticity. *J. appl. Phys.* **20** (1949) S. 206–216.
- [26] Read, W. T. jr.: Stress analysis for compressible viscoelastic materials. *J. appl. Phys.* **21** (1950) S. 671–674.
- [27] Ferry, J. D.: *Viscoelastic properties of polymers*. 2nd ed. New York: Wiley 1970.
- [28] Brückner, R. und Käs, H. H.: Induzierte Orientierungsdoppelbrechung und struktureller Aufbau von Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 473–487.

81R1389