

Festigkeit von Glasschmelzen

Von Matthias Coenen, Mainz

(Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 2. August 1977)

In Anlehnung an theoretische Ableitungen wurde nach Literaturwerten eine empirische Beziehung zwischen Festigkeit und Oberflächenspannung von Schmelzen aufgestellt. In Kombination mit Messungen der Leerstellenkonzentration in Glasschmelzen vereinfachte sich die Beziehung für Glasschmelzen. Die Ergebnisse wurden

übertragen auf den Fließvorgang in einem Spalt (Pressen) und das Einschnüren eines Strangs (Scherenschnitt). Für beide Fälle konnten Grenzggeschwindigkeiten angegeben werden, oberhalb derer die Schmelze spröde bricht („Hitzerisse“). Außerdem wurde auf die Gefahr der Wirbelbildung hingewiesen.

The tensile strength of glass melts

With support from theoretical deductions an empirical relation is deduced, using data from the literature, between the surface tension and the tensile strength of melts. By also using free volume measurements in glass melts it is possible to simplify the equation for application to glasses. The results are then used to consider flow

processes in a narrow slit (pressing) and the constriction of a filament (shear cut). For both cases it is possible to give limiting velocities above which the melt shows brittle fracture, there is also a danger of forming vortices.

Résistance des fontes de verre

On a établi à partir de considérations théoriques d'après des valeurs trouvées dans la littérature une relation empirique entre la résistance et la tension superficielle des fontes de verre. La relation se simplifie pour les fontes de verre si l'on fait intervenir les valeurs expérimentales des concentrations en lacunes. On a appliqué les ré-

sultats à l'écoulement dans une fente (pressage) et à l'étranglement d'un filet (coup de ciseaux). Dans les deux cas, on a pu déterminer les vitesses limites au delà desquelles la fonte subit une rupture fragile (pétures). On attire, en outre, l'attention sur le danger de formation de tourbillons.

1. Allgemeines

Bei der Verarbeitung von Schmelzen zu Glas können Risse oberhalb T_g entstehen, die man „Hitzerisse“ nennt. Sie sind ein Beispiel für den spröden Bruch von Schmelzen unter einer hohen Beanspruchungsgeschwindigkeit. Mit steigender Geschwindigkeit wird der Übergang von der viskosen Schmelze zum Sprödbereich zu höheren Temperaturen verschoben [1]. Die auftretenden Spannungen können dann nicht mehr genügend schnell abgebaut werden. Das ist die Grenze der Festigkeit der Schmelzen. Sie wurde zuerst von Berthelot im Jahre 1850 und später von vielen Verfassern an mehreren Schmelzen gemessen [2 bis 4]. Tabelle 1 bringt Mittelwerte verschiedener Stoffe bei Raumtemperatur.

Man stellt sich vor, daß der Riß von Löchern ausgeht, die auf Grund der Wärmefluktuationen an Schwachstellen entstehen [5]. Der kritische Radius r , oberhalb dessen das Loch schnell wächst und die Schmelze zerreißt, ist eine Funktion der Oberflächenspannung σ und der angelegten Spannung τ , die im kritischen Fall identisch ist mit der Festigkeit

$$r = -2 \sigma / \tau \tag{1}$$

Analog zu anderen Fluktuationsvorgängen kann die mittlere Zeit t des wahrscheinlichen Zerreißen der Bindungen auf Grund der Bildung von Löchern kritischer Größe angesetzt werden:

$$t = t_0 \cdot e^{A/kT} \tag{2}$$

Hier bedeuten A die Bildungsarbeit eines Loches kritischer Größe, k die Boltzmannkonstante und T die thermodynamische Temperatur.

Die Bildungsarbeit setzt sich zusammen aus der Hohlraumbildung

$$A_1 = \frac{4}{3} \pi \tau r^3$$

und der Bildung neuer Oberflächen

$$A_2 = 4 \pi \sigma r^2$$

Die Summe ist in Verbindung mit dem kritischen Radius (Gleichung (1))

$$A = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 / \tau^2 \tag{3}$$

Tabelle 1. Mittelwerte der Festigkeit verschiedener Schmelzen bei Raumtemperatur

Schmelze	Festigkeit τ in MPa
Quecksilber	520,0
Wasser	28,0
Benzol	9,0
Methanol	5,4
Äthanol	4,7
Diäthyläther	3,5
Mineralöl	0,8

Tabelle 2. Bestimmung der Konstanten C

Schmelze	σ in $N\ m^{-1}$	$C \cdot 10^{21}$ in JK^{-1}
Quecksilber	0,480	1,39
Wasser	0,0724	1,65
Benzol	0,0306	1,21
Methanol	0,0225	1,33
Äthanol	0,0220	1,64
Diäthyläther	0,0165	1,25
Durchschnittswert		$1,4 \pm 14\%$

Die Festigkeit τ der Schmelze kann nach den Gleichungen (2) und (3) berechnet werden zu:

$$\tau = \sqrt{\sigma^3 / C \cdot T}$$

mit

$$C = \frac{3k \cdot \ln t/t_0}{16\pi} = \frac{3R \ln t/t_0}{16\pi \cdot N} \quad (4)$$

Hier bedeuten R die Gaskonstante und N die Loschmidtsche Zahl.

Der Unsicherheitsfaktor in Gleichung (4) ist der Quotient t/t_0 . In der Literatur [6] wird er je nach Schmelzstruktur theoretisch mit 10^{14} bis 10^{36} angegeben. Hier soll die Konstante C aus den Werten der Festigkeit nach Tabelle 1 und der Oberflächenspannung σ nach [7] berechnet werden (Tabelle 2).

Aus dem Mittelwert von Tabelle 2 folgt

$$\tau \approx 26,7 \cdot 10^9 \sqrt{\sigma^3 / T} \quad (6)$$

2. Festigkeit von Glasschmelzen

Schmelzen, die beim Abkühlen Gläser bilden (Glasschmelzen), sind von vielen Verfassern im Hinblick auf die Bildung von Leerstellen untersucht worden. In [8] wurde dabei von ähnlichen Vorstellungen wie oben aus-

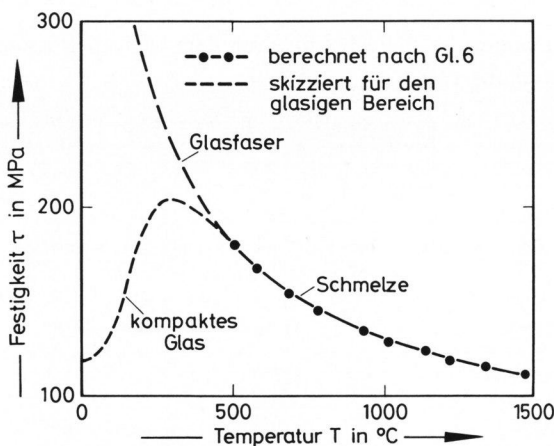


Bild 1. Festigkeit von Glasschmelzen als Funktion der Temperatur (1 MPa \approx 0,1 kp \cdot mm⁻²);

●●● = berechnet nach Gleichung (6),
 --- = skizziert für den glasigen Bereich.

gegangen. Es wurde eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung einerseits und der atomaren Aktivierungsenthalpie L der Leerstellenbildung sowie dem Atomvolumen V andererseits gefunden.

$$\sigma^3 = L^3 / 8 N V^2 \quad (7)$$

V = A/ ρ bedeuten das Atomvolumen, A die mittlere Atommasse und ρ die Dichte der Schmelze. Bei T_g ist der Wert L für die untersuchten Silicatschmelzen im Mittel $L \approx 23 \cdot 10^3 JK^{-1} Tom^{-1}$ und $V \approx 8,8 \cdot 10^{-6} m^3 Tom^{-1}$. Damit wird für Glasschmelzen nahezu unabhängig von der Zusammensetzung bei T_g

$$\tau \approx 4,8 \cdot 10^9 / \sqrt{T} \quad (8)$$

Mit steigender Temperatur wird die Konstante wegen der Temperaturabhängigkeit von L und V kleiner. Die Unterschiede können aber im allgemeinen wegen der großen Streuung von Festigkeitswerten vernachlässigt werden.

In Bild 1 ist der Verlauf der Festigkeit der Glasschmelzen nach Gleichung (8) als Funktion der Temperatur gezeigt.

3. Grenzwert der Verformungsgeschwindigkeit

3.1. Pressen (hier isotherme laminare Plattenströmung)

Eine Schmelze, die zwischen zwei parallelen Platten des Abstands 2 d und der Länge l unter dem Druck Δp strömt, hat das Geschwindigkeitsprofil als Funktion des Abstandes x von der Mitte des Hohlraums:

$$v = \frac{\Delta p}{2 \eta l} (d^2 - x^2) \quad (9)$$

Die maximale Geschwindigkeit v_m ist in der Mitte für $x = 0$.

In der Schmelze wird die Spannung aufgebaut:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx} = - \frac{\Delta p}{l} \cdot x$$

Die Maximalspannung τ_m tritt am Rand für $x = d$ auf. Für $l \gg d^2$ gilt

$$\tau_m = 2 \eta v_m / d \quad (10)$$

In Tabelle 3 ist die kritische Strömungsgeschwindigkeit für den isothermen Fall für das Glas BaK 2 dargestellt bei einer Spaltbreite von $2 d = 2$ cm.

Die Glasschmelze bricht spröde, wenn die angegebene Geschwindigkeit erreicht oder überschritten wird. Schmelzen mit groben Fehlstellen können auch schon bei kleineren Geschwindigkeiten spröde brechen.

Als Ergebnis der Tabelle 3 sind in Bild 2 die Werte $lg v_k$ als Funktion von $lg \eta$ aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade. Die Extrapolation zu niedrigen Viskositäten

Tabelle 3. Kritische Geschwindigkeit der laminaren Plattenströmung für das Glas BaK 2

T in °C	η in Pa s	τ_k in MPa (aus Bild 1)	v_k in m s ⁻¹
600	$1 \cdot 10^{10}$	163	$8,2 \cdot 10^{-5}$
700	$1 \cdot 10^7$	150	$7,5 \cdot 10^{-2}$
800	$1,6 \cdot 10^5$	143	4,5
900	10^4	138	$6,9 \cdot 10^1$
1000	$2 \cdot 10^3$	130	$3,3 \cdot 10^2$
1100	$2,5 \cdot 10^2$	123	$2,5 \cdot 10^3$

Tabelle 4. Kritische laminare Scherengeschwindigkeit für BaK 2

T in °C	η in Pa s	τ_k in MPa	ρ in kg m ⁻³	v_k in m s ⁻¹
600	$1 \cdot 10^{10}$	163	3000	1,3
700	$1 \cdot 10^7$	150	2950	12,4
800	$1,6 \cdot 10^5$	143	2900	48
900	$1,0 \cdot 10^4$	138	2850	118
1000	$2 \cdot 10^3$	130	2750	196
1100	$2,5 \cdot 10^2$	123	2680	381

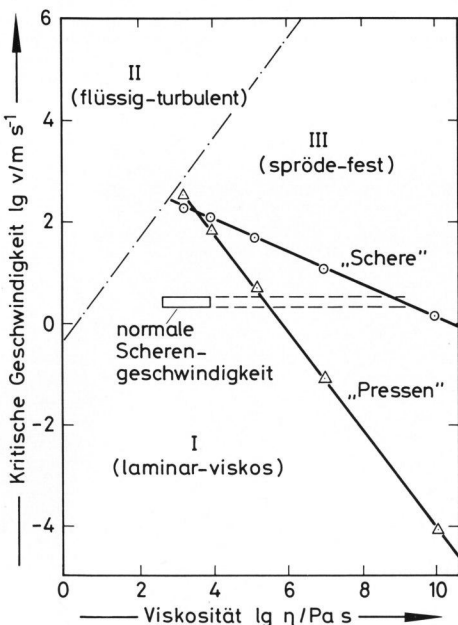


Bild 2. Kritische Geschwindigkeit als Funktion der Viskosität einer BaK 2-Schmelze.

ist nur zulässig bis zur kritischen Reynoldszahl. Bei höheren Geschwindigkeiten verhält sich der Strang flüssig-turbulent [9]. (Ein Bleigeschoß hoher Auftreffgeschwindigkeit zerspringt nicht spröde in kleine Stücke, sondern fließt.)

3.2. Scherenschnitt

Beim Scherenschnitt wird der aus dem Speiser austretende Strang mit dem Durchmesser 2 r von beiden Seiten durch die Scherenblätter ohne Benetzung eingeschnürt. Die Geschwindigkeit ist senkrecht zur Strangachse. Es bildet sich ein Geschwindigkeitsgradient in Achsenrichtung. Die maximale Spannung ist [10]

$$\tau = \sqrt{4 \eta \rho v^3 / r} \tag{11}$$

In Tabelle 4 wird mit einem BaK 2-Strang von r = 1 cm gerechnet. Die kritischen Scherengeschwindigkeiten sind ebenfalls in Bild 2 als Funktion der Viskosität aufgetragen. Auch diese Beziehung gilt nicht im Turbulenzbereich.

4. Diskussion

Für die Berechnung der Kurven in Bild 2 wurde angenommen, daß die Temperaturen der Schmelze, der Form und der Schere identisch seien. Insofern bedeuten die Ergebnisse Abschätzungen für die höchstzulässigen Geschwindigkeiten. Bei der Arbeitsviskosität von 10³ bis 10⁴ Pa s (= 10⁴ bis 10⁵ P) ist bei den vorgegebenen Abmessungen für beide Beanspruchungsarten die Grenzgeschwindigkeit $v_k \approx 250$ m/s.

Für Scherengeschwindigkeiten von 2 bis 3 m/s, wie sie in der Praxis üblich sind, darf die Temperatur der Schmelze nicht unter der 10⁹ Pa s entsprechenden sinken. Bei BaK 2 entspricht das 640 °C. Es ist die Frage zu klären, ob beim endgültigen Abquetschen des Stranges die Temperatur so weit erniedrigt wird bzw. ob bei dieser Viskosität die Anfangsgeschwindigkeit beibehalten werden kann. Außerdem muß noch der Einfluß des Schlages des Scherenblattes auf den Strang untersucht werden.

Beim Pressen liegen die kritischen Geschwindigkeiten für vorgegebene Viskositäten bei viel kleineren Werten. So darf bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 m/s die Viskosität nicht größer als etwa 10⁵ Pa s sein. Bei der vorgesehenen genaueren Berechnung des Preßvorganges wird vor allem auch der Viskositätsgradient über den Querschnitt berücksichtigt. Nach der Strömungslehre ist die Grenze zwischen laminarer und turbulenter Strömung durch eine kritische Größe der Reynoldschschen Zahl $Re = v \cdot d \cdot \rho / \eta$ gegeben [11]. In Bild 2 ist die Grenze laminar-turbulent angegeben für $\rho = 2500$ kg m⁻³, d = 1 cm, $Re = 10$ für die Einschnürung des freien Strahls. Schematisch ergeben sich die drei Gebiete: I = laminar-viskos, II = flüssig-turbulent, III = spröde-fest. Für die Verarbeitung zu Glas ist nur das Gebiet I zulässig.

5. Literatur

- [1] Coenen, M. und Hardt, P.: Schallgeschwindigkeit in Glasschmelzen. Glastechn. Ber. 50 (1977) Nr. 7, S. 164–168.
- [2] Berthelot, M.: Sur quelques phénomènes de dilatation force des liquides. Ann. Chim. Phys. 30 (1850) S. 232–237.
- [3] Meyer, J.: Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten. Z. Elektrochem. 17 (1911) S. 743–745.
- [4] Briggs, L. J.: Limiting negative pressure of water. J. appl. Phys. 21 (1950) S. 721–722.

- [5] Seldowitsch, J. B.: Zur Theorie der Bildung neuer Phasen bei der Kavitation. (Orig. russ.) Z. Eksperimental. teor. Fiz. **12** (1942) S. 525–538.
- [6] Kornfeld, M. O.: Elastizität und Festigkeit der Flüssigkeiten. Berlin: VEB Verl. Technik 1952. S. 48.
- [7] Wolf, K. L.: Physik und Chemie der Grenzflächen. Bd. 1. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. S. 21.
- [8] Coenen, M.: Isotherme und adiabatische Eigenschaften von Gläsern. In: O. Verf.: XI. Internat. Glaskongreß, Prag 1977. Sammelbd. 1. Prag: ČVTS-Dům techn. 1977. S. 371–380.
- [9] Kornfeld, M. O. und Rywkin, M. M.: Sprödigkeit von Schmelzen. (Orig. russ.). Z. Eksperimental. teor. Fiz. **9** (1939) S. 595–596.
- [10] Pohl, R. W.: Einführung in die Physik. Bd. 1. 15. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1962. S. 141.
- [11] Gröber, Erk, Grigull: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. Neudr. d. 3. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1961. S. 148.

78R0087