DK 666.112.3:666.22:531.424:535.323:539.213.22:536.421

Dichte und Brechungsindex eines Glases in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit

Von Heribert J. Oel; Henning Dannheim und Gerd Helland, Erlangen

(Mitteilung aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik), Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen)

(Eingegangen am 13. Februar 1979)

An fünf verschiedenen Gläsern wurde die Längenänderung in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit mit dem Dilatometer gemessen und daraus die Dichte berechnet. Zusätzlich wurden Dichte und Brechungsindex bei Raumtemperatur mit der Schwebemethode bzw. mit dem Eintauchrefraktometer bestimmt.

Ein Vergleich dieser Werte mit berechneten Dichteänderungen ergab eine gute Übereinstimmung. Der theoretische Ansatz geht dabei von zwei Mechanismen aus: einer Strukturverdichtung oberhalb der Einfriertemperatur T_e und einer Verkürzung der Bindungsabstände im gesamten Temperaturbereich.

Die für diese Berechnungen notwendigen Werte der Zähigkeit in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit wurden mit dem Balkenbiegeviskosimeter gemessen.

Dependence of density and refractive index of a glass on cooling rate

The dependence of change in length on cooling rate was determined with a dilatometer for five different glasses and the densities then calculated. Room temperature densities and refractive indices were also determined by the flotation and immersion refractometer methods.

The measured values agreed well with the calculated ones. The theoretical discussion involves two mechanisms: a structural densification above the transformation point and a shortening of bond lengths over the whole temperature range.

Values of viscosity for different cooling rates used in the calculations were measured by a bending beam viscometer.

Masse volumique et indice de réfraction d'un verre en fonction de la vitesse de refroidissement

On a mesuré, à l'aide d'un dilatomètre, la variation de la longueur en fonction de la vitesse de refroidissement, ce qui a permis de calculer la masse volumique. De plus, on a déterminé l'indice de réfraction et la masse volumique, à la température ambiante, à l'aide du réfractomètre d'immersion et de la méthode de flottation.

On a obtenu une bonne concordance entre ces valeurs et les variations de masse volumique calculées. La formule théorique part de deux mécanismes: densification des structures au-dessus de la température de transformation T_e et raccourcissement des distances de liaison dans tout le domaine de température.

On a mesuré les valeurs de viscosité en fonction de la vitesse de refroidissement à l'aide de la méthode de la baguette fléchie.

1. Theoretische Betrachtungen

Die Volumenkontraktion eines Glases beim Abkühlen wird durch zwei Mechanismen bewirkt:

a) eine Strukturverdichtung, deren Einstellungsgeschwindigkeit von der Zähigkeit abhängt;

b) eine Verkürzung der Bindungsabstände, die ungehemmt und verzögerungsfrei abläuft.

Dieses Verhalten wird beschrieben durch:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \qquad \text{für } T > T_e,$$

$$\alpha = \alpha_2 \qquad \text{für } T < T_e.$$

α ist der Ausdehnungskoeffizient, T ist die jeweilige Temperatur und T_e die Einfriertemperatur.

α_1 beschreibt die Strukturverdichtung, α_2 beschreibt die Dichteabnahme infolge Anharmonizität der thermischen Schwingungen im Glasnetzwerk. Im Bereich von T_e wird die Zähigkeit so groß, daß dieser Mechanismus nicht mehr zur Wirkung kommt und folglich bei tieferen Temperaturen nur noch α_2 übrig bleibt.

Zur Aufstellung einer Gleichung für $\varrho = \varrho(T,\beta)$ mit ϱ = Dichte und $\beta = dT/dt$ = Abkühlgeschwindigkeit, wird ein Würfel mit der Kantenlänge l betrachtet. Es seien $l = l(T)$ die jeweilige meßbare Länge, $l_a = l_a(T_a)$ die Anfangslänge und $l_T = l_T(T)$ die Länge, die der zu T gehörigen Strukturanordnung entspricht. Die Differenz $l - l_T$ kann dann gleich einer elastischen Verformung und damit proportional einer elastischen Spannung gesetzt werden, die auf eine Verkleinerung dieser Differenz hinwirkt. Dabei muß die Zähigkeit überwunden werden.

Bei allseitiger elastischer Spannung σ gilt:

$$\sigma = \frac{E}{1-2\mu} \cdot \frac{l - l_T}{l_a}.$$

E ist der Elastizitätsmodul und μ die Poissonsche Zahl. Für den Zusammenhang zwischen Spannung und Verformungsgeschwindigkeit kann angesetzt werden:

$$\sigma = k \cdot \eta \cdot \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{l_a - l}{l_a}\right).$$

η ist die Viskosität. Der Faktor k ist groß gegen 1 und berücksichtigt, daß der Verformungswiderstand bei Kompression größer ist als bei der üblichen Verformung, bei der das Material ausweichen kann, wie z. B. Biegung, Reckung oder Scherung.

Die Elimination von σ ergibt:

$$\frac{\partial l}{\partial t} = -\frac{1}{k \cdot \eta} \cdot \frac{E}{1-2\mu} \cdot (l - l_T).$$

Dieser Ausdruck wird zusammen mit

$$\alpha_2 = \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial T}$$

in die Gleichung

$$\frac{\partial l}{\partial T} = \frac{\partial l}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial T} + \frac{\partial l}{\partial T}$$

eingesetzt. Dann folgt

$$\frac{\partial l}{\partial T} = -\frac{E}{(1-2\mu)\, k\, \eta\, \beta} \cdot (l - l_T) + \alpha_2 l.$$

Diese Differentialgleichung kann anschaulich wie folgt gedeutet werden: Bei Temperaturerniedrigung setzt sich die gesamte Änderung von l aus zwei Anteilen zusammen: einer spontanen Kontraktion gemäß dem zweiten Glied auf der rechten Seite und einem Fließvorgang, der u. a. von der Zähigkeit und dem Abstand von der Gleichgewichtslage abhängt. Die Zähigkeit hat im Einfrierbereich die Temperaturabhängigkeit

$$\eta = A \exp\{-BT\}$$

mit A und B als Stoffkonstanten. Damit kann man die Differentialgleichung integrieren und die Lösung lautet:

$$l(T) = l_T(T) + \exp\left[-\frac{E}{1-2\mu} \cdot \frac{1}{k \cdot A \cdot B \cdot \beta} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot (e^{BT} - e^{BT_a}) + \alpha_2 (T - T_a)\right] \cdot$$

$$\cdot \left\{ c - \alpha_1 l_T(T_a) \int_{T_a}^{T} \exp\left[\frac{E}{1-2\mu} \cdot \right.\right.$$

$$\left.\left. \cdot \frac{1}{k \cdot A \cdot B \cdot \beta} (e^{B\hat{T}} - e^{BT_a}) + \alpha_1 (\hat{T} - T_a)\right] d\hat{T} \right\}.$$

Die Anfangsbedingung ergibt für die Integrationskonstante $c = l(T_a) - l_T(T_a)$. Die Lösung gilt sowohl für Aufheiz- wie Abkühlvorgänge. Im folgenden beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf Abkühlvorgänge, wobei die Anfangstemperatur T_a so weit über T_e gewählt wird, daß $l(T_a) = l_T(T_a) = l_a$ gilt und $l_T(T) = l_a \cdot [1 + (\alpha_1 + \alpha_2)(T - T_a)]$.

2. Beschreibung der Messungen

Die Länge in Abhängigkeit von Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit wurde an Glasstäben in einem herkömmlichen Dilatometer gemessen. Selbst bei der höheren Abkühlgeschwindigkeit von 5 °C/min ergab sich dabei keine größere Temperaturdifferenz über den Querschnitt der Probe als 1 °C. Dies wurde sowohl berechnet als auch experimentell ermittelt. Dazu wurde in einem Dilatometerstäbchen eine feine Innenbohrung angebracht, in die ein Thermoelement geschoben wurde; ein zweites Thermoelement wurde direkt mit der Außenwand kontaktiert.

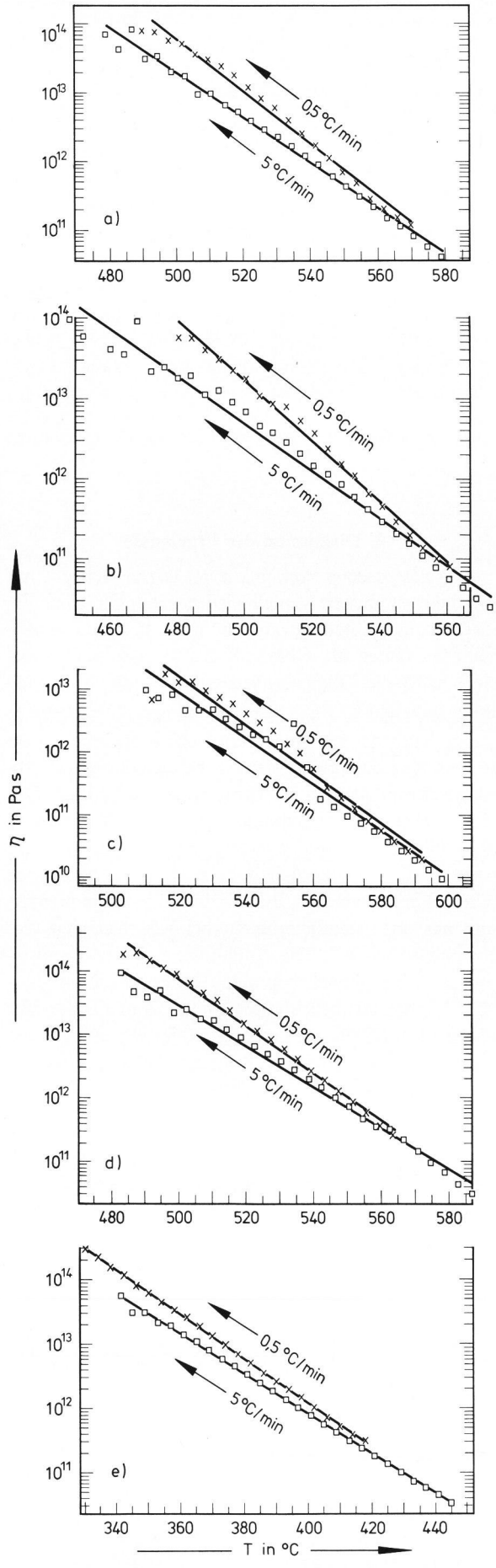
Um möglichst hohe Temperaturen zu erfassen, wurde bis knapp unter den dilatometrischen Erweichungspunkt gemessen. Dadurch erweicht die Probe etwas und wird zusammengedrückt, so daß sich die Ausgangslänge l ändert. Zur Bestimmung des Absolutwertes von l bzw. ϱ wurden die Dichte und der Brechungsindex n_D bei Raumtemperatur gemessen und die Dilatometerkurven in der grafischen Darstellung entsprechend angepaßt, d. h. parallel in Ordinatenrichtung verschoben. Die Dichte ϱ bei Raumtemperatur wurde nach der Schwebemethode in Schwereflüssigkeit bestimmt. Dabei wurde mit Temperaturveränderung kompensiert.

Der Brechungsindex n bei Raumtemperatur wurde an geschliffenen und polierten Proben $(4 \times 8 \times 20)$ mm³ mit dem Eintauchrefraktometer bestimmt. Die Zähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit wurde mit einem Balkenbiegeviskosimeter gemessen. Bei diesem wird die Meßgenauigkeit zu höheren Abkühlgeschwindigkeiten hin durch die auftretenden Temperaturgradienten begrenzt.

Es wurden ein Modellglas (HG), ein Flachglas (FG) und drei optische Gläser (F 11, BK 7, FK 1) untersucht. Die mechanischen Größen E und μ waren aus Firmenangaben bekannt bzw. konnten aus der chemischen Zusammensetzung abgeschätzt werden. Das Modellglas hatte die Zusammensetzung (Massengehalt in %) 74 SiO_2, 16 Na_2O, 10 CaO.

3. Vergleich von Messung und Rechnung

Aus den Meßwerten $\eta = \eta(T,\beta)$ wurden A und B nach Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MKFQ) ermittelt. Bei den Dilatometerkurven wurde zunächst für den Bereich unterhalb T_e die Größe α_2 mittels MKFQ bestimmt. Nach dem gleichen Verfahren wurden dann in einem zweiten Schritt α_1 und für jede Abkühlgeschwindigkeit ein Wert für $k(\beta)$ bestimmt.



◀ Bilder 1a bis e. Zähigkeit der untersuchten Gläser in Abhängigkeit von Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit; a) Glas HG, b) Glas FG, c) Glas F 11, d) Glas BK 7, e) Glas FK 1.

Bilder 2a bis e. Dichte der untersuchten Gläser in Abhängigkeit von Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit; a) Glas HG, b) Glas FG, c) Glas F 11, d) Glas BK 7, e) Glas FK 1.

▼

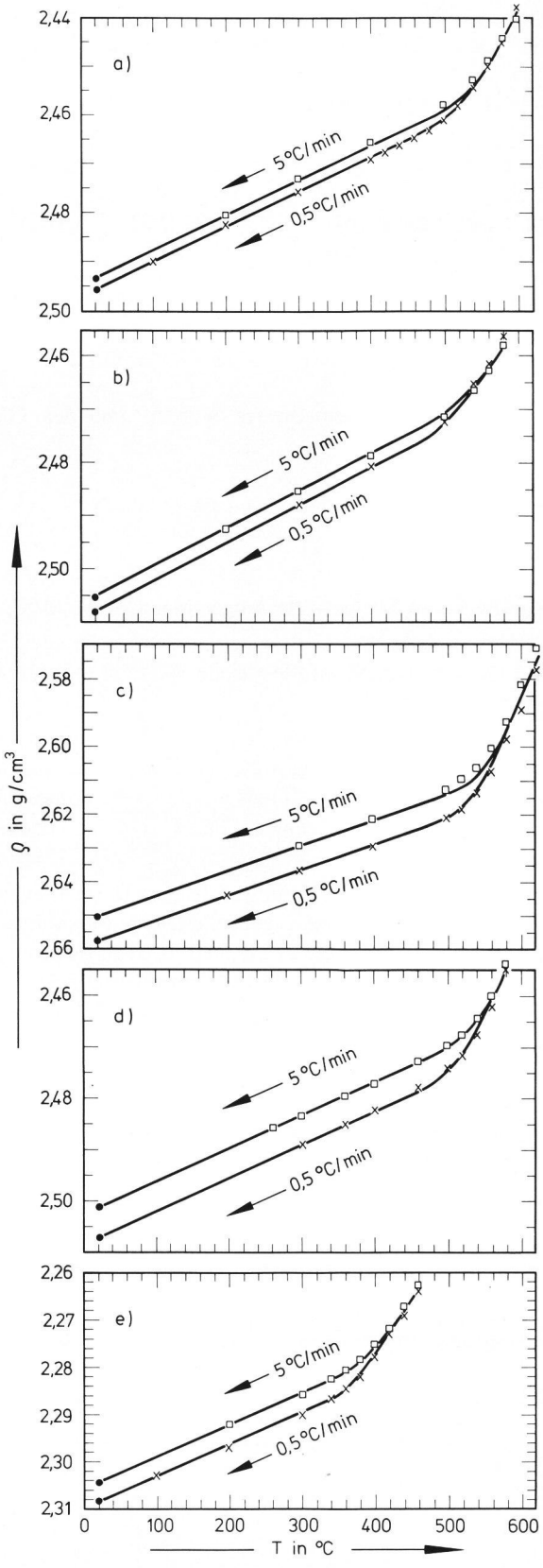


Tabelle 1. Kennwerte der Gläser

Glas	T_a in °C	E[1]) in Pa	ν	α_1 in K^{-1}	α_2 in K^{-1}	$\lvert\beta\rvert$ in °C min^{-1}	ϱ in g/cm³ bei 20 °C	n_D bei 20 °C	A in Pa s	B in K^{-1}	k
HG	600	$6{,}86 \cdot 10^{10}$	0,224	$2{,}91 \cdot 10^{-5}$	$9{,}64 \cdot 10^{-6}$	0,5	2,4959	1,51719	$1{,}10 \cdot 10^{27}$	0,0630	91
						5	2,4936	1,51658	$8{,}51 \cdot 10^{29}$	0,0766	28
FG	580	$6{,}99 \cdot 10^{10}$	0,190	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$	$9{,}44 \cdot 10^{-6}$	0,5	2,5079	1,51793	$1{,}55 \cdot 10^{32}$	0,0873	11
						5	2,5052	1,51750	$4{,}07 \cdot 10^{27}$	0,0687	23
F 11	620	$8{,}367 \cdot 10^{10}$	0,230	$5{,}31 \cdot 10^{-5}$	$9{,}52 \cdot 10^{-6}$	0,5	2,6576	1,61715	$9{,}06 \cdot 10^{32}$	0,0855	21
						5	2,6504	1,61473	$1{,}73 \cdot 10^{32}$	0,0854	45
BK 7	580	$8{,}153 \cdot 10^{10}$	0,210	$2{,}93 \cdot 10^{-5}$	$8{,}62 \cdot 10^{-6}$	0,5	2,5072	1,51559	$4{,}17 \cdot 10^{32}$	0,0863	6,9
						5	2,5013	1,51447	$5{,}50 \cdot 10^{29}$	0,0749	14
FK 1	460	$4{,}963 \cdot 10^{10}$	0,251	$2{,}35 \cdot 10^{-5}$	$9{,}80 \cdot 10^{-6}$	0,5	2,3085	1,46794	$6{,}86 \cdot 10^{25}$	0,0792	9
						5	2,3044	1,46724	$1{,}98 \cdot 10^{24}$	0,0710	14

[1]) Für die Gläser HG und FG berechnet aus der chemischen Zusammensetzung, für die Gläser F 11, BK 7 und FK 1 vom Hersteller angegeben.

Die Dilatometermeßwerte wurden mit der Gleichung

$$\varrho(T) = \varrho(T_r) \cdot \left\{ 1 + 3 \left[\frac{l(T_r)}{l_a} - \frac{l(T)}{l_a} \right] \right\}$$

punktweise in Dichtewerte umgerechnet. $T_r = 20$ °C. Der mit den Werten A, B, α_1, α_2 und k berechnete Verlauf von l(T) wurde auf die gleiche Weise in ϱ(T) umgerechnet.

Die Bilder 1a bis e und 2a bis e enthalten die umgerechneten Dilatometermeßwerte als Punkte und den berechneten Verlauf von ϱ(T) als geschlossene Kurve. Die Parameter für die einzelnen Gläser sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die grafischen Darstellungen (Bilder 1a bis e) zeigen die Zähigkeit, die Bilder 2a bis e die Dichte in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. In allen Bildern stehen die Symbole □ □ □ für Messungen bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 °C/min und die Symbole × × × für Messungen bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 0,5 °C/min. Die Punkte ● ● ● bei Raumtemperatur in den Bildern 2a bis e stellen das Ergebnis der Dichtemessung nach der Schwebemethode dar.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die gemessenen Abkühlkurven lassen sich gut mit dem angenommenen Modell wiedergeben. Die Genauigkeit der angepaßten Parameter hängt von den experimentellen Daten ab. Oberhalb des Transformationsbereichs wird die Dilatometermessung durch die Erweichung ungenau.

Im Hinblick auf eine thermische Vorspannung ist die Differenz der beiden Kurven bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten zu betrachten. Eine größere Differenz würde die Vorspannung verbessern. Andererseits sollte sich ein Glas um so leichter thermisch entspannen lassen, je geringer diese Differenz ist. Es ist aber noch nicht bekannt, welchen Einfluß die Glaszusammensetzung auf das Abkühlverhalten bei verschiedenen Geschwindigkeiten hat. Die Annahme, daß wenigkomponentige Gläser schneller in eine dichtere Struktur übergehen können als mehrkomponentige, kann aus den hier vorliegenden Daten noch nicht bestätigt werden. Ebenso ist der Einfluß einzelner Oxide noch unbekannt. Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge sind weitere Messungen vorgesehen.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

5. Literatur

[1] Pye, L. D. und Oel, H. J.: Density – refractive index relationships in some optical glasses. In: Frischat, G. H. (Hrsg.): The physics of non-crystalline solids, Fourth Internat. Conf., Clausthal-Zellerfeld 1976. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ. 1977. S. 318–323.

[2] Ritland, H. N.: Relation between refractive index and density of a glass at constant temperature. J. Amer. ceram. Soc. **38** (1955) S. 86–88. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 368.]

[3] Spinner, S. und Waxler, R. M.: Relation between refractive index and density of glasses resulting from annealing compared with corresponding relation resulting from compression. Appl. Opt. **5** (1966) S. 1887–1889. [Ref. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 144.]

[4] Baak, T.: Thermal coefficient of refractive index of optical glasses. J. opt. Soc. Amer. **59** (1969) S. 851–857. [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) R71-0525.]

79R1309