

Schallgeschwindigkeit in Glasschmelzen

Von Matthias Coenen, Mainz, und Peter Hardt, Bingen

(Teil eines Vortrags auf der 51. Glastechnischen Tagung am 24. Mai 1977 in Bad Nauheim)

(Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, und der Fachhochschule Rheinland-Pfalz, Abteilung Bingen)

(Eingegangen am 21. Mai 1977)

Mit einem selbstgebauten Doppelkristallinterferometer wurden Geschwindigkeit und Dämpfung von Schallwellen in drei Schmelzen als Funktion der Temperatur bei 300 kHz gemessen. Aus der Dämpfung ergab sich die Volumenviskosität.

Die Schallgeschwindigkeit kennzeichnet den elastischen Bereich der Schmelze oberhalb T_g als Funktion der jeweiligen Frequenz, der einer schnellen Verformung auf Maschinen eine Grenze setzt. Die Volumenviskosität steuert die Kühlvorgänge im Glasübergangsbereich.

Die Messungen an B_2O_3 stimmten mit den Werten anderer Verfasser gut überein. Die Schmelze hat im Gegensatz zur Norm einen positiven Temperaturkoeffizienten bei hohen Temperaturen. Ein zinkhaltiges Bor-Alumosilicatglas (ZKN 7) zeigt die Anomalie noch stärker und hat sie auch im glasigen Bereich. Außerdem waren bei diesem Glas der elastische Bereich und das Verhältnis von Volumen- zur Scherviskosität relativ groß. Ein Bleisilicatglas (F 2) verhielt sich „normal“.

Die Anomalien werden durch hochquarzähnliche Strukturelemente erklärt.

Phonon velocity in glass melts

A double crystal interferometer was built for determining the velocity and damping of phonons in three melts over a range of temperatures at 300 kHz. The damping allowed calculation of the bulk viscosity.

The phonon velocity characterizes the elastic range of the melt above T_g as a function of the respective frequency, which limits the rapid deformation by machines. The bulk viscosity governs annealing in the transformation range. Measurements on B_2O_3 agreed well with those obtained by

other authors. Atypically the melt shows a positive temperature coefficient at high temperatures. A glass containing zinc (ZKN 7) showed this anomaly more strongly and in the glassy state as well. The elastic range and the ratio of bulk to shear viscosity was relatively high for this glass. A lead silicate (F 2) showed 'normal' behaviour.

The anomalies are interpreted by means of high quartz-like structural groups.

Vitesse de propagation du son dans les fontes de verre

A l'aide d'un interféromètre à double cristal de fabrication propre, on mesure la vitesse et l'amortissement d'ondes sonores de 300 kHz dans trois fontes en fonction de la température. A partir de l'amortissement, on obtient la viscosité volumique.

La vitesse de propagation du son caractérise le domaine élastique de la fonte au-delà de T_g en fonction des fréquences respectives, qui sont limitées par une déformation rapide sur les machines. La viscosité volumique contrôle les processus de refroidissement dans le domaine de transition vitreuse.

Les mesures effectuées sur B_2O_3 concordent bien avec

les valeurs fournies par d'autres auteurs. Contrairement à ce qui se produit normalement, la fonte possède un coefficient de température positif aux températures élevées. Un verre boro-alumino-silicaté renfermant du zinc (ZKN 7) présente cette anomalie de manière encore plus marquée, même dans le domaine vitreux. En outre, le domaine élastique et le rapport entre la viscosité volumique et la viscosité de cisaillement sont relativement importants dans ce verre. Un verre de silicate de plomb (F_2) a un comportement „normal“.

Ces anomalies sont expliquées par la présence d'éléments structuraux du type quartz supérieur.

1. Theorie

1.1. Schallgeschwindigkeit

Die Schallgeschwindigkeit v gibt an, wie schnell mechanische Schwingungen durch einen Körper wandern. In Schmelzen handelt es sich um Kompressionsschwingungen. Deren Geschwindigkeit ist eine Funktion der Dichte ρ und der adiabatischen Kompressibilität κ_s

$$v = 1/\sqrt{\kappa_s \cdot \rho}. \quad (1)$$

Sie hängt über die Frequenz f mit der Wellenlänge λ zusammen.

$$v = \lambda \cdot f. \quad (2)$$

Beim Übergang vom Glas zur Schmelze zeigt die Schallgeschwindigkeit eine meist verschmierte Dispersionsstufe von größeren zu kleineren Werten [1]. Mit steigender Frequenz wird die Dispersionsstelle verbreitert und zu höheren Temperaturen verschoben [2]. Auch bei Messungen mit niedrigen Frequenzen, z. B. 1 Hz, liegt die Temperatur der Dispersion T_M noch etwa 100 K oberhalb T_g [3]. Gemäß einer Extrapolation

scheint erst bei 10^{-4} Hz T_M mit T_g zusammenzufallen [4]. Die Erklärung für die Differenz $T_M - T_g$ wird in dem elastischen Anteil der Schmelze gesehen. Einige Verfasser unterscheiden sogar zwischen dem strukturellen Glasübergang bei T_g und dem mechanischen bei T_M [4]. Größere Kräfte, wie sie bei der Viskositätsmessung oder zur Homogenisierung mit Ultraschall auftreten [5], zerreißen die elastischen Bindungen der Schmelze.

Die Dispersion der Schallgeschwindigkeit im Glasübergangsbereich kann bei einer diskreten Volumen-Relaxationszeit τ beschrieben werden durch

$$v = v_f \frac{1 + \frac{v_g}{v_f} \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (3)$$

Hierin ist $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz. Die Dispersionsstelle ist durch $\omega \tau = 1$ und $v = (v_f + v_g)/2$ gegeben. Meist liegt jedoch nicht eine diskrete Relaxationszeit vor. Die spektrale Verteilung [5] kann über weite Bereiche wiedergegeben werden durch

mit
$$\tau = \tau' (1 + n/\omega) \tag{4}$$

$$\tau' = \tau'_0 \cdot e^{A/RT}.$$

Hier bedeuten n eine Konstante und A die Aktivierungsenergie.

Der Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit bei Temperaturen oberhalb des Dispersionsgebietes ist in einfachen Schmelzen negativ. In assoziierten Schmelzen kann er über einen begrenzten Temperaturbereich positiv sein wie bei Wasser [6].

Die Schallgeschwindigkeit in Glasschmelzen ist von Bedeutung für die Beurteilung der Struktur und der Grenzgeschwindigkeit mechanischer Belastungen (Scherschnitt, Preßgeschwindigkeit, Tropfenfall), oberhalb der die Schmelze spröde wirkt.

1.2. Dämpfung

Die Schallwelle verliert beim Durchlaufen einer Strecke s durch die Schmelze an Intensität I

$$I = I_0 \cdot e^{-\delta \cdot s} \tag{5}$$

Der Dissipationsexponent δ ist ein Maß für die Dämpfung, ausgedrückt in Neper/m. Andere Dämpfungsmaße sind 1 dB/m = 4,35 δ und das natürliche logarithmische Dekrement

$$A = \delta \cdot \lambda \tag{6}$$

Beim Übergang vom Glas zur Schmelze geht die Dämpfung durch ein Maximum, das sich mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen verschiebt.

Die Dämpfung kann beschrieben werden durch

$$A = \pi \cdot \frac{\Delta v}{v_f} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \frac{v_g}{v_f} \omega^2 \tau^2} \tag{7}$$

Für das Maximum gilt

$$\omega \tau = 1; \quad Am = \pi \cdot \frac{v_g - v_f}{v_g + v_f} \tag{8}$$

Die Dämpfung ist wichtig für die Berechnung der Volumenviskosität.

1.3. Volumenviskosität

Analog der Scherviskosität $\eta = \Delta G \cdot \tau_G$ wird eine Volumen- oder Kompressionsviskosität $\eta_v = \Delta K \cdot \tau \approx \tau/\Delta\kappa$ definiert. Die Größen ΔG , ΔK , $\Delta\kappa$ sind die Dispersionsstufen des Schermoduls G, Kompressionsmoduls $K = 1/\kappa$ und der Kompressibilität κ im Glasübergangsgebiet. τ_G ist die Scher-Relaxationszeit. Für die Größe $\Delta\kappa$ gilt [7]:

$$\Delta\kappa = \frac{V}{RT} \cdot \frac{x}{(1+x)^2} \tag{9}$$

mit

$$x = e^{L/RT}.$$

Hier bedeuten $V = V_s \cdot A$ das Atomvolumen, V_s das spezifische Volumen, A die mittlere Atommasse, x die Leerstellenkonzentration, L die Aktivierungsenthalpie der Leerstellenbildung.

Die Volumenviskosität kann aus der Dämpfung der Schallwellen berechnet werden [6]. Für die Dispersions-temperatur als Grenze zwischen sprödem und viskosem

Gebiet für die jeweilige Beanspruchungsfrequenz gilt $\omega \tau = 1$ und die Volumenviskosität ist:

$$\eta_v \approx \frac{A}{\pi \omega} (v_g^2 \rho_g + v_s^2 \rho_s) - \eta \tag{10}$$

Der Quotient η_v/η ist stets größer als 1 und meist temperaturunabhängig [6] (Tabelle 1). Es gibt keine erkennbare Beziehung zwischen der Scher- und Volumenviskosität.

Die Volumenviskosität wurde bisher nur an wenigen glasbildenden Schmelzen gemessen, obwohl gerade sie den Übergang von der Schmelze zum Glas bestimmt [8]. Für nicht zu hohe Temperaturen folgt wegen $x \ll 1$ aus den Gleichungen (4) und (8):

$$\eta_v = \frac{\tau'_0 \cdot RT}{V} \cdot e^{(A+L)/RT} \tag{11}$$

2. Messungen

2.1. Proben

Die Messungen sollten die Leistungsfähigkeit der Methode dokumentieren und einige Gruppen von glasbildenden Schmelzen kennzeichnen. Zu diesem Zweck wurde die Schallgeschwindigkeit der in Tabelle 2 aufgeführten Schmelzen als Funktion der Temperatur gemessen.

2.2. Meßmethode

2.2.1. Schallgeschwindigkeit

Die Schallgeschwindigkeit wurde mit einem selbstgebauten Doppelkristallinterferometer gemessen bei Frequenzen um 300 kHz. Keramische Piezoschwinger sendeten bzw. empfangen die Schallwellen. Sie wurden in die Schmelze übertragen von beidseitig plan geschliffenen und polierten Kieselglasstäben von 10 mm Durchmesser und 300 mm Länge. Deren kaltes Ende war vernickelt und mit dem Schwinger mechanisch fest gekoppelt. Der Empfängerstab war durch den Boden eines Platintiegels geführt und mit Feuerfestzement verkittet. Der Tiegel nahm die Probeschmelze auf. Stab und Tiegel waren auf einer senkrecht stehenden optischen Bank montiert. Der Senderstab konnte von oben mit

Tabelle 1. Verhältnis der Volumenviskosität zur Scherviskosität [6]

Schmelze	$\eta \cdot 10^3 \text{ pa} \cdot \text{s}$	η_v/η	T in °C
Methanol	0,6	1,33	20
Äthanol	1,2	1,41	20
Wasser	1,0	2,80	20
Toluol	0,6	12	20
Cyclohexan	0,96	16	20
CCl ₄	0,97	36	20
Benzol	0,65	132	20

Tabelle 2. Untersuchte Stoffe

Nr.	Schmelze	Hauptbestandteile
1	B ₂ O ₃	B
2	ZKN 7	B, Al, Zn, Si
3	F 2	K, Pb, Si

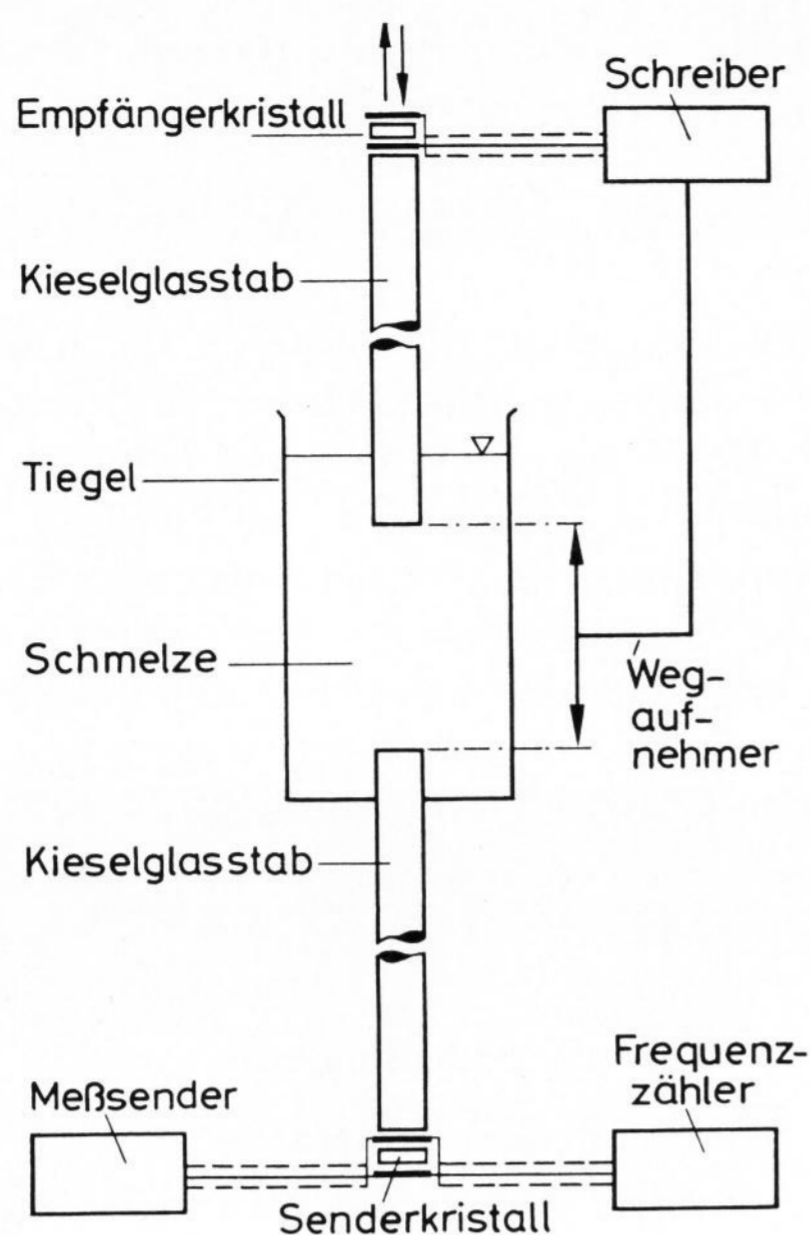


Bild 1. Blockschaltbild des Interferometers.

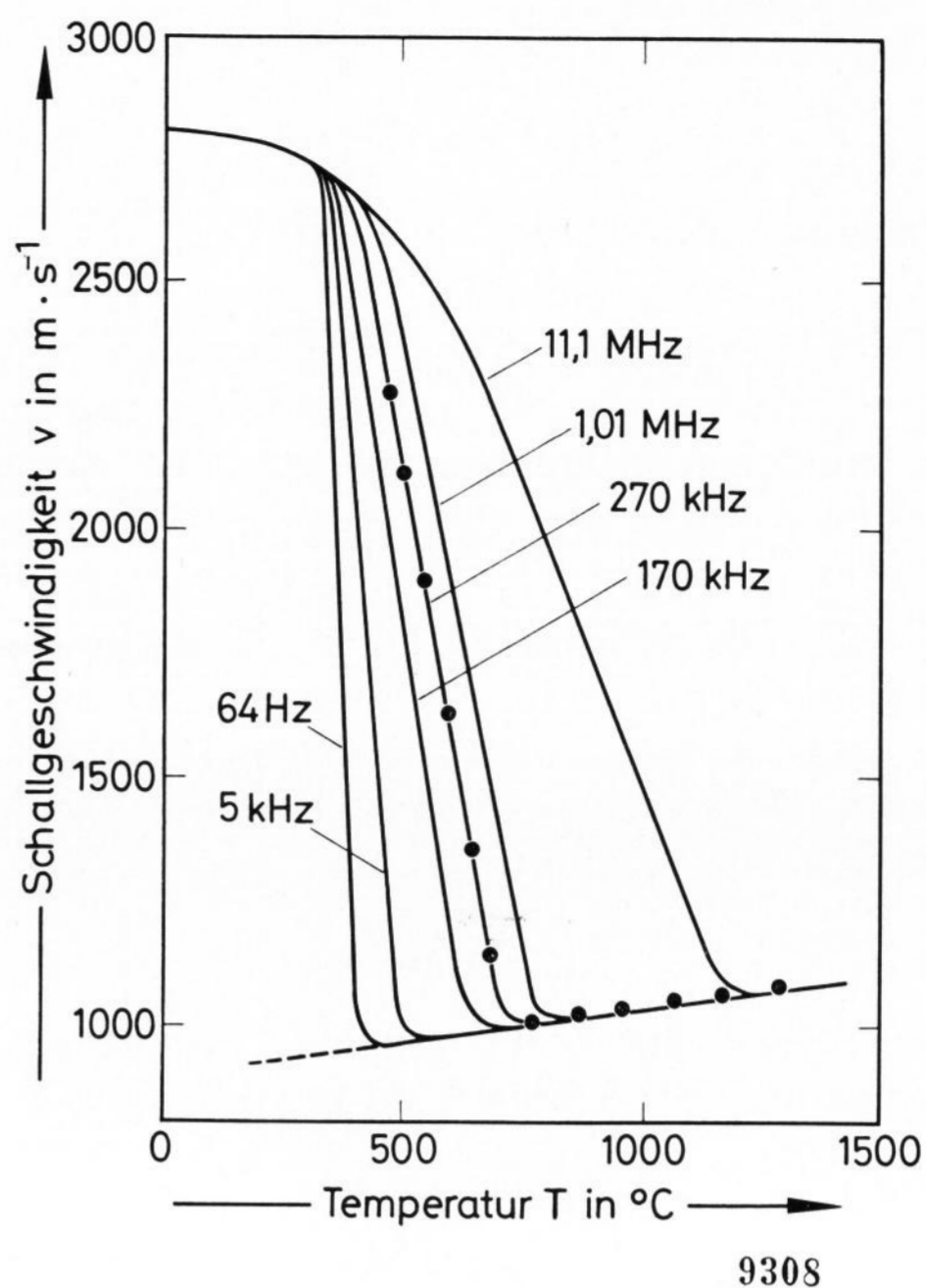
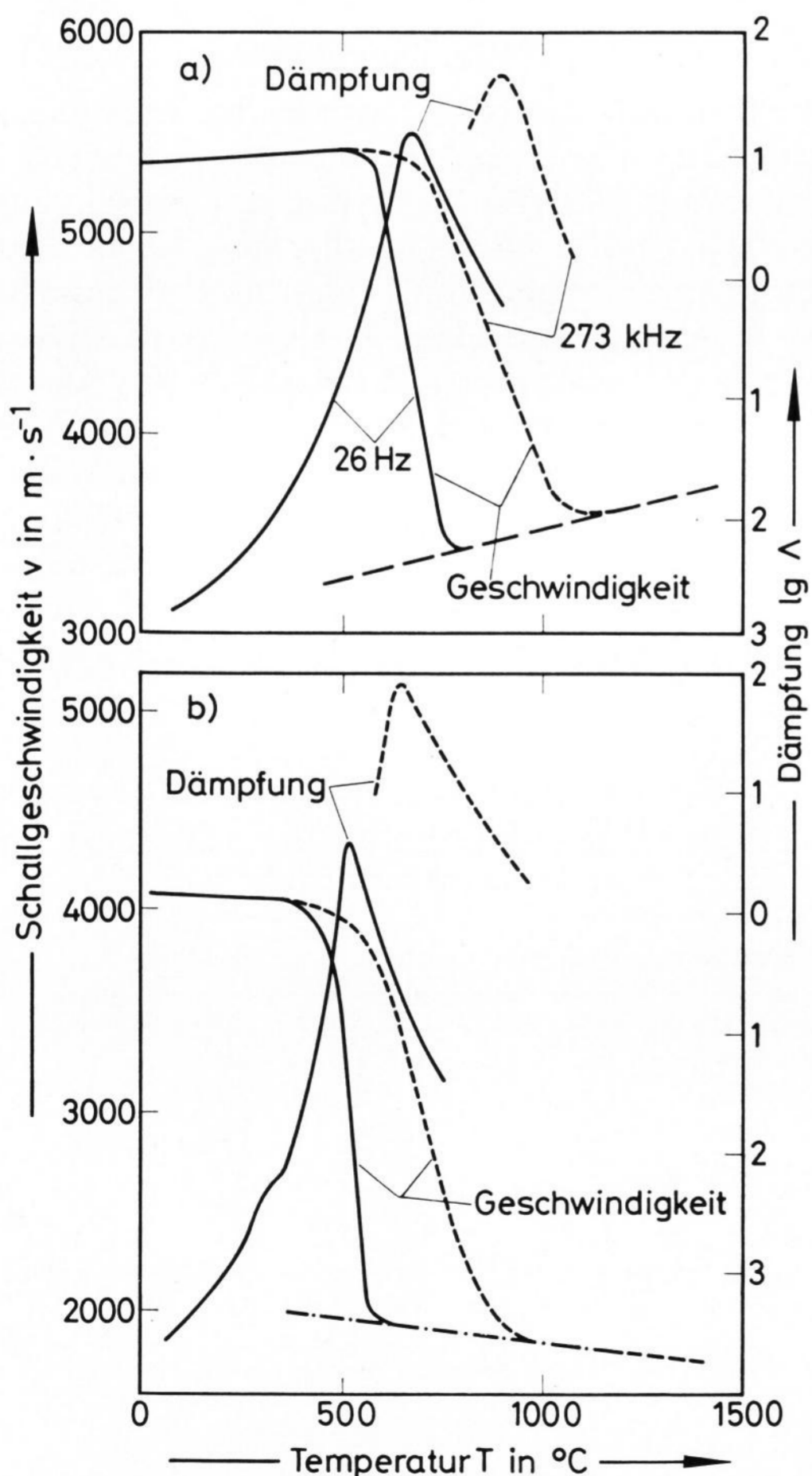


Bild 2. Schallgeschwindigkeit in der B₂O₃-Schmelze als Funktion der Temperatur. Parameter: Frequenz (270 kHz und 64 Hz eigene Messungen, die übrigen nach Macedo [1]).



Bilder 3a und b. Schallgeschwindigkeit und Dämpfung von Glas und Schmelze ZKN 7 und F 2 als Funktion der Temperatur; a) ZKN 7, Parameter: Frequenz; b) F 2, Parameter: Frequenz, ——— 35 Hz, - - - - - 278 kHz.

dem Schlitten einer Mikrometerschraube in die Schmelze fahren. Die Mikrometerschraube wurde von einem Synchronmotor mit Getriebe bewegt. Die Bewegung wurde mit einem Widerstands-Wegeaufnehmer gemessen und auf die Abszisse eines X-Y-Schreibers mit einem Vergrößerungsfaktor 10:1 gegeben. Der Stab bewegte sich mit einer kleinen Geschwindigkeit von 0,7 mm min⁻¹, damit kein Dopplereffekt auftrat und die Messungen auch bei hohen Zähigkeiten möglich waren. An den Endpunkten sorgten Kontaktrelais für die Bewegungsumkehr.

Die Signale des Empfängerkrystals wurden auf die Ordinate des X-Y-Schreibers übertragen. Es zeigt sich als Funktion des Abstandes a der beiden Stabenden jeweils ein Maximum der Energie, wenn der Abstand ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge λ beträgt. Die Schallgeschwindigkeit v kann aus λ und der Frequenz f berechnet werden (Gleichung (2)).

Die Frequenz ist primär durch die Eigenfrequenz der Schwinger bestimmt. Sie wird etwas beeinflusst durch die erste Ordnung der longitudinalen Eigenfrequenz f_Q der Kieselglasstäbe, die eine Funktion der Stablänge L und der Schallgeschwindigkeit von Kieselglas v_Q ist:

$$f_Q = v_Q / 2L \tag{12}$$

Mit v_Q = 5790 m·s⁻¹ und L = 0,30 m folgt f_Q = 9,65 kHz. Wegen der Temperaturabhängigkeit der akustischen Länge der Kieselglasstäbe hängt die Resonanzkurve etwas von der Temperatur der Schmelze ab. Bild 1 zeigt die Blockschaltung.

2.2.2. Dämpfung

Die Dämpfung wird aus dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Höhen zweier überschlagener Maxima berechnet (Gleichung (6))

$$A = (\alpha_n - \alpha_{n+2}) \cdot \ln \alpha_n / \alpha_{n+2} \tag{13}$$

2.3. Meßwerte

Die Schallgeschwindigkeit in B₂O₃ bei 270 kHz wurde mit den Werten bei anderen Frequenzen aus [1] verglichen (Bild 2). Die Dämpfung konnte schlecht gemessen werden, weil die Kieselglasstäbe von der B₂O₃-Schmelze relativ schnell angegriffen wurden. Wenn das Signal zu undeutlich wurde, mußten die Stäbe neu geschliffen und poliert werden. In den Bildern 3a und b sind die Schallgeschwindigkeit und Dämpfung in den Gläsern ZKN 7 und F 2 aufgetragen. Außerdem wurden die nach [3] gemessenen Werte unter 100 Hz eingetragen. Hierbei wurden die Frequenz und Dämpfung eines mit der Schmelze belegten frei schwingenden Kieselglasplättchens gemessen. Die Schallgeschwindigkeit wurde berechnet nach

$$v_g = \sqrt{E/\rho} \tag{14}$$

3. Diskussion

Der Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit von B₂O₃ ist im glasigen Bereich negativ, in der Schmelze oberhalb des Dispersionsgebietes dagegen positiv. Die eigenen Messungen ordnen sich gut in das Schema nach [1] ein. Um den Sachverhalt genauer prüfen zu können, wurde nach Gleichung (3) die Relaxationszeit τ berechnet und logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen (Bild 4). Die eingetragenen Punkte gelten für die Dispersionsstellen. Der übrige Verlauf ist aus der Kurve bei 64 Hz berechnet.

Die Auswertung nach Gleichung (4) ergibt $n \approx 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Bild 4 zeigt außerdem, wie die Steigung als Maß für die Aktivierungsenergie oberhalb T_g durch ein Maximum geht. Die Tangenten an die Kurve ober- und unterhalb T_g schneiden sich bei T_g.

Das Verhalten von ZKN 7 ist in Bild 3a gezeigt. Die Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit im Glas und in der Schmelze sind beide positiv. Aus den Dämpfungsmaxima wurde die Volumenviskosität bei T_M berechnet.

T in °C	η in pa·s	η_V in pa·s	η_V/η
700	$1,5 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^9$	340
900	$2,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$	25

Der Quotient η_V/η ist bei 700 °C sehr viel größer als 1; mit steigender Temperatur wird er kleiner. Diese Tatsache ist von entscheidender Bedeutung für das Kühlverhalten.

Das Verhalten der F 2-Schmelze entspricht in bezug auf den Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit dem Normalfall, insofern, als die Schallgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Volumenviskosität bei T_M ist

T in °C	η in pa·s	η_V in pa·s	η_V/η
512	$1,02 \cdot 10^8$	$1,23 \cdot 10^9$	12
654	$9,2 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^7$	8

Der Quotient η_V/η ist relativ klein und nahezu temperaturunabhängig. Daraus folgt, daß man das Glas F 2 problemlos kühlen kann als das Glas ZKN 7.

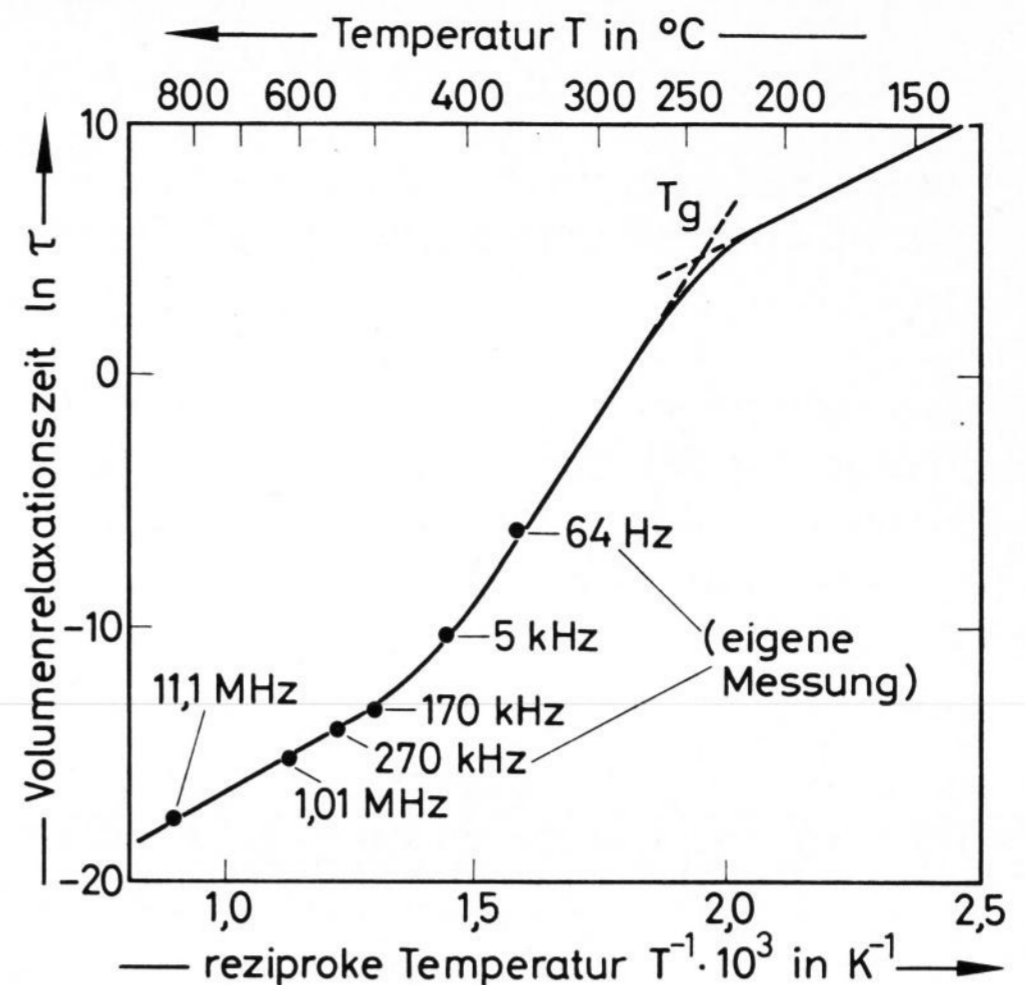


Bild 4. Auswertung der Messungen an B₂O₃ nach Arrhenius.

Aus der Dispersion läßt sich der für die Verarbeitbarkeit wichtige „Sprödbereich“ der Glasschmelzen für verschiedene Beanspruchungsfrequenzen angeben (Tabelle 3).

Der „Sprödbereich“ ist unterschiedlich zu beurteilen. In bezug auf die Rißanfälligkeit bei der Verarbeitung auf Maschinen sollte er möglichst klein sein. Hierfür ist demnach von den untersuchten Schmelzen F 2 am günstigsten, ZKN 7 am ungünstigsten.

Für das thermische Vorspannen sollte das Glas oberhalb T_g eine möglichst lange Standfestigkeit haben. Dazu sollte der „Sprödbereich“ möglichst groß sein. ZKN 7 ist hierfür demnach besser geeignet als F 2.

Der positive Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit oder elastischen Moduli tritt stets in Verbindung mit einem kleinen oder sogar negativen thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten α auf. Die Größen sind durch die Grüneisenkonstante gekoppelt. Es gilt

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot V}{C_V \cdot \kappa_T} = \frac{\alpha \cdot V}{C_P \cdot \kappa_S} = \frac{\alpha}{C_P} \cdot v^2 \tag{15}$$

Es bedeuten: c_p die isobare spezifische Wärme, C_V bzw. C_P die isochore bzw. isobare Atomwärme, κ_T und κ_S die isotherme bzw. adiabatische Kompressibilität. Eine logarithmische Differenzierung ergibt

Tabelle 3. „Sprödbereiche“ der untersuchten Schmelzen

Schmelze	T _g in °C	Frequenz f in Hz	„Sprödtemperatur“ T _M in °C	„Sprödbereich“ (T _M - T _g) in K
B ₂ O ₃	245	64	365	120
		$5 \cdot 10^3$	410	145
		$170 \cdot 10^3$	485	240
		$270 \cdot 10^3$	545	300
		$1,01 \cdot 10^6$	610	365
		$11,1 \cdot 10^6$	845	600
ZKN 7	528	26	700	172
		$273 \cdot 10^3$	900	372
F 2	432	35	512	80
		$278 \cdot 10^3$	654	222

$$\frac{d \ln \gamma}{dT} = \frac{d \ln \alpha}{dT} + \frac{2 d \ln v}{dT} - \frac{d \ln c_p}{dT}. \quad (16)$$

Die Grüneisenkonstante γ oder zumindest deren Temperaturkoeffizient pflegt über weite Temperaturbereiche konstant zu sein. Daraus folgt, daß bei kleinen oder negativen α -Werten der Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit positiv wird. Ein solches Verhalten wurde bei Wasser, Silicatschmelze, Hochquarz und verschiedenen Bor-Alumosilicatgläsern beobachtet. In Schmelzen kann das Verhalten ähnlich wie bei Wasser durch assoziierende Gruppen erklärt werden. Bei

den Gläsern kann es ein Entropieeffekt sein [9], oder es existieren hochquarzähnliche Strukturgruppen, die ein unnormales Verhalten der Gitterschwingungen zeigen [10 und 11].

Der Aufbau der Meßvorrichtung und ein Teil der Messungen waren Inhalt der Ingenieurarbeit von P. Hardt [12]. Die Autoren danken der Bereichsleitung Forschung und Entwicklung und der Geschäftsleitung der Firma Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, ebenso wie der Fachhochschule Rheinland-Pfalz, Abteilung Bingen, für die Möglichkeit, die Messungen durchzuführen.

4. Literatur

- [1] Macedo, P. B. und Litowitz, T. A.: Ultrasonic viscous relaxation in molten boron trioxide. *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 69–80. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 341.]
- [2] Bessonov, M. V.: Anwendung von Ultraschall auf die Materialuntersuchung. (Orig. russ.) Moskau: MOPI 1959. T. 8. S. 137–145.
- [3] Coenen, M. und Amrhein, E.-M.: Mechanische Relaxation von Silikatgläsern im Temperaturbereich des metastabilen Gleichgewichts. In: *Symposium résistance mécanique du verre*, Florenz 1961. C. r. Charleroi: Union Sci. Continentale Verre 1962. S. 529–550.
- [4] Bartenew, G. M.: The structure and mechanical properties of inorganic glasses. (Aus dem Russ.) Groningen: Wolters-Noordhoff 1970. S. 45–52.
- [5] Coenen, M.: Die Spannungsrelaxation von Gläsern. In: *Fachauschußber. Nr. 70 d. DGG*. Frankfurt (Main): Dt. Glastechn. Ges. 1974. S. 61–102.
- [6] Kornfeld, M. I.: Elastizität und Festigkeit der Flüssigkeiten. Berlin: VEB Verl. Techn. 1952. S. 22.
- [7] Coenen, M.: Isotherme und adiabatische Eigenschaften von Gläsern. Vortrag auf d. XI. Internat. Glaskongreß, Prag, Juli 1977.
- [8] Coenen, M.: Die Relaxationstheorie der Glasbildung für Abschreckvorgänge. In: *VII^e Congrès Internat. Verre*, Brüssel 1965. C. r. II.2/71. S. 1–13. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 213.]
- [9] Boschko, J. A. und Rabobilskaja, W. A.: Entropiebeitrag zur Elastizität von Gläsern unterhalb der Glasübergangstemperatur. (Orig. russ.) *Fiz. Khim. Stekla* **2** (1976) Nr. 4, S. 323–327.
- [10] Coenen, M.: Über die Hoch-Tief-Umwandlung von Quarz. *Silic. ind.* **28** (1963) S. 147–156.
- [11] Smith, H. T.; Meinken, R. und Skogen, H.: Specific heat of vitreous silica. *Techn. rep.*, No. 7. 1953.
- [12] Hardt, P.: Entwicklung eines automatischen Doppelkristallinterferometers zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Schmelzen. Ing.-Arbeit der Fachhochschule Rheinland-Pfalz. — Bingen 1975.

77R1066