

## ZMĚNY HUSTOTY PŘI TVRZENÍ SKLA A PŘI VYHŘÍVÁNÍ TVRZENÉHO SKLA

VLADIMÍR NOVOTNÝ, JAN KAVKA

*Státní výzkumný ústav sklářský, Škroupova 957, 501 92 Hradec Králové*

Došlo 16. 7. 1979

*Byla stanovena závislost změn hustoty tabulového skla Fourcault na jeho stupni tvrzení (obr. 1). Změny hustoty způsobené rozdílným tvrzením jsou menší než běžné kolísání hustoty v průběhu výroby, proto tvrzení nelze kontrolovat pouze měřením hustoty vytvrzených výrobků. I při zachování konstantní teploty vyhřívání by bylo nutné měřit ještě hustotu téhož výrobku vychlazeného standardním způsobem.*

*U tabulového skla Fourcault a boritokřemičitého skla Simax byla změřena relaxace napětí a hustoty při teplotách 200—400 °C a době do 250 h. Až do teplot 350 °C a doby 250 h lze průběh relaxace těchto veličin vyjádřit logaritmickou funkcí (4). V této teplotní a časové oblasti platí mezi napětím a hustotou lineární vztah (1), přičemž rychlost růstu hustoty je zhruba o 3 řády nižší než rychlost poklesu napětí. Měřené změny hustoty lze pomocí vztahu (5) přepočíst na změny reziduální fiktivní teploty.*

### ÚVOD

Nejčastěji sledovanými vlastnostmi tvrzeného skla jsou: jeho vnitřní trvalé napětí, mechanická pevnost, odolnost proti náhlým změnám teploty a charakter rozpadu při rozbití. Méně často a převážně kvalitativně byly sledovány další vlastnosti, odrážející strukturní stav tvrzeného skla, např. index lomu a hustota.

Struktura skla se tvrzením mění. Prudkým ochlazením přes transformační interval zamrzá ve skle nerovnovážné strukturní uspořádání odpovídající vyšším teplotám. Sklo tvrzené má proto index lomu a hustotu nižší než sklo chlazené.

U optických skel se většinou jako fyzikální vlastnost odpovídající strukturnímu stavu sleduje index lomu. Jelikož jsme se zabývali studiem průmyslových skel, jejichž homogenita není z hlediska optických měření dostačující, zvolili jsme jako vlastnost, odpovídající struktuře skla, jeho hustotu. Sledovali jsme změny hustoty doprovázející tvrzení skla, a to s ohledem na jejich možné využití při kontrole tvrzení. Pro bližší porozumění souvislosti vztahu mezi trvalým napětím a hustotou jsme též studovali relaxaci těchto dvou vlastností při vyhřívání na konstantní teplotě, přičemž jsme navázali na naše předcházející měření [1]. Část výsledků byla ve stručné formě přednesena na konferenci „ibausil“ [4].

### VZORKY A EXPERIMENTÁLNÍ METODIKA

Měření jsme prováděli na destičkách z plochého tabulového skla Fourcault o rozměrech 0,5×5×10 cm, popř. 1×5×10 cm. Vzorky jsme vytvrdili v laboratorním tvrdicím zařízení — vyhřáli na teplotu 650 °C a ochladili ve vzduchových sprechách, resp. samovolným prouděním vzduchu. Změnou tlaku vzduchu u ústí vzduchových sprech, tj. změnou intenzity přestupu tepla, jsme ovlivňovali výši trvalého napětí, vytvořeného ve vzorcích.

Měrný dráhový rozdíl polarizovaného světla odpovídající trvalému napětí ve střední rovině vzorku, tzv. stupeň tvrzení, jsme měřili speciálním polarimetrem s Berekovým kompenzátozem [2]. Vyjadřujeme jej v  $\lambda/\text{cm}$ , kde  $\lambda = 540 \text{ nm}$ . Průměrnou hustotu jsme měřili metodou dvojího vážení.

Vzorky, na nichž jsme stanovovali závislost hustoty na stupni tvrzení, jsme po proměření opticky jednotným způsobem vychladili a znovu stanovili jejich hustotu. Změnu hustoty tvrzením jsme vyjadřovali rozdílem mezi hustotou vzorku opticky vychlazeného a hustotou téhož vzorku tvrzeného.

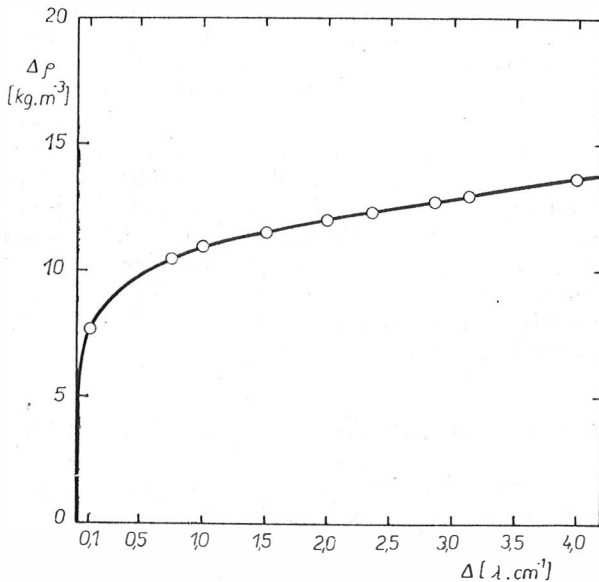
V další skupině vzorků jsme sledovali izotermickou relaxaci napětí a průměrné hustoty při teplotách 200, 250, 300, 350 a 400 °C. Napětí i hustotu jsme měřili při pokojové teplotě po samovolném zehladnutí vzorku na vzduchu z teploty výdrže. Průměrná hodnota původního napětí ve vytvrzených vzorcích, použitých při měření relaxace, odpovídala stupni tvrzení 1,8 resp. 2,5  $\lambda/\text{cm}$  pro tloušťku 5 popř. 10 mm.

Srovnávací měření relaxace napětí a hustoty jsme provedli na vzorcích boritokřemičitého skla Simax stejných rozměrů jako vzorky skla Fourcault. Průměrná hodnota trvalého napětí ve vytvrzených vzorcích odpovídala stupni tvrzení 0,8 resp. 1,2  $\lambda/\text{cm}$  pro tloušťku 5 resp. 10 mm. Chemické složení a některé fyzikální vlastnosti použitých skel byly uvedeny v [3].

## VÝSLEDKY

### Závislost hustoty na stupni tvrzení

Závislost změn hustoty na trvalém napětí vzorků skla Fourcault je uvedena na obr. 1. Největší rozdíl je mezi opticky vychlazeným sklem bez měřitelného trvalého napětí a sklem chlazeným běžným způsobem, obvykle používaným ve výrobě,



Obr. 1. Závislost změny hustoty skla Fourcault na jeho stupni tvrzení;  $\Delta \rho$  — rozdíl hustoty vzorku opticky vychlazeného a vytvrzeného,  $\Delta$  — stupeň tvrzení.

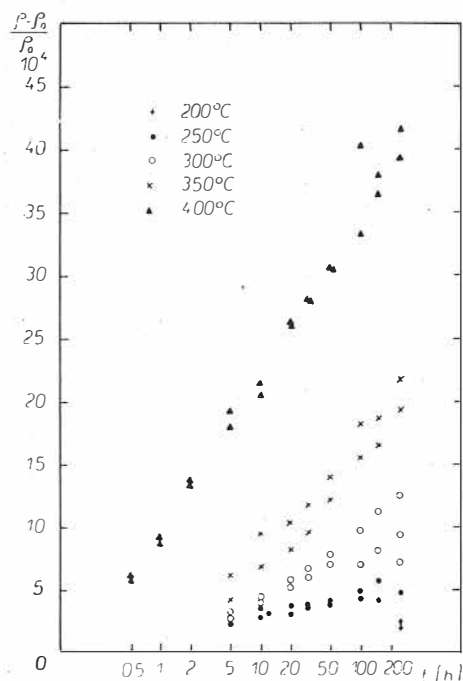
tj. majícím malé trvalé napětí. V rozsahu stupně tvrzení  $1 \div 4 \lambda/\text{cm}$ , což je prakticky celá oblast tvrzených skel, se mění hustota s růstem napětí již mírněji a prakticky lineárně. V rozsahu od 1,5 do  $4,0 \lambda/\text{cm}$  odpovídá zvýšení stupně tvrzení o  $0,1 \lambda/\text{cm}$  snížení hustoty skla Fourcault o  $0,086 \text{ kg/m}^3$  (tj. o  $0,159 \text{ kg/m}^3$  při zvýšení stupně tvrzení o  $100 \text{ nm/cm}$ ).

### Relaxace hustoty a napětí při izotermickém vyhřívání

Vzrůst hustoty a pokles napětí jsme sledovali při dříve uvedených teplotách po dobu až 250 h. (Při teplotě  $200^\circ\text{C}$  jsme měřili relaxaci pouze pro čas 250 h, při kratších časech byla změna hustoty řádově shodná s chybou měření.)

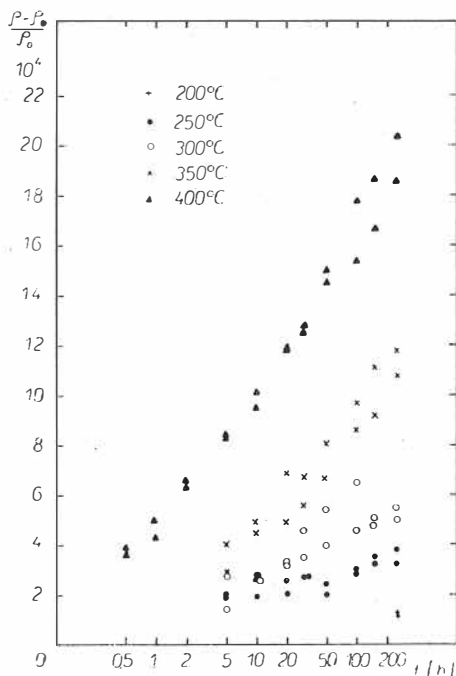
Časové průběhy poměrných změn hustoty jsou uvedeny na obr. 2 a 3. V logaritmickém časovém měřítku jsou zhruba lineární v celém sledovaném časovém intervalu až do teploty  $350^\circ\text{C}$ . Při teplotě  $400^\circ\text{C}$  se již projevuje ohyb charakteristický pro relaxační funkce, což je patrné zvláště u skla Simax. Při sledování časových průběhů změn napětí byly výsledky obdobné a odpovídaly výsledkům dřívějších prací [1], [2].

Relaxaci hustoty a napětí lze nejlépe vzájemně porovnat, vyneseme-li poměrné změny hustoty jako funkci poměrných změn napětí, které se dosáhnou v témže časovém okamžiku. To ukazuje obr. 4 a 5. Je vidět, že pro teploty  $200 \div 350^\circ\text{C}$  roste



Obr. 2. Závislost poměrné změny hustoty tvrzeného skla Fourcault na době vyhřívání při izotermické relaxaci;

$\rho$  — hustota v čase  $\tau$ ,  $\rho_0$  — počáteční hustota,  $\tau$  — čas,  $t$  — teplota relaxace.



Obr. 3. Závislost poměrné změny hustoty tvrzeného skla Simax na době vyhřívání při izotermické relaxaci;

$\rho$  — hustota v čase  $\tau$ ,  $\rho_0$  — počáteční hustota,  $\tau$  — čas,  $t$  — teplota relaxace.

hustota s poměrně velkou přesností lineárně s poklesem napětí. V sledovaném teplotním a časovém intervalu platí (viz [4]) vztah

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = a - b \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \right), \quad (1)$$

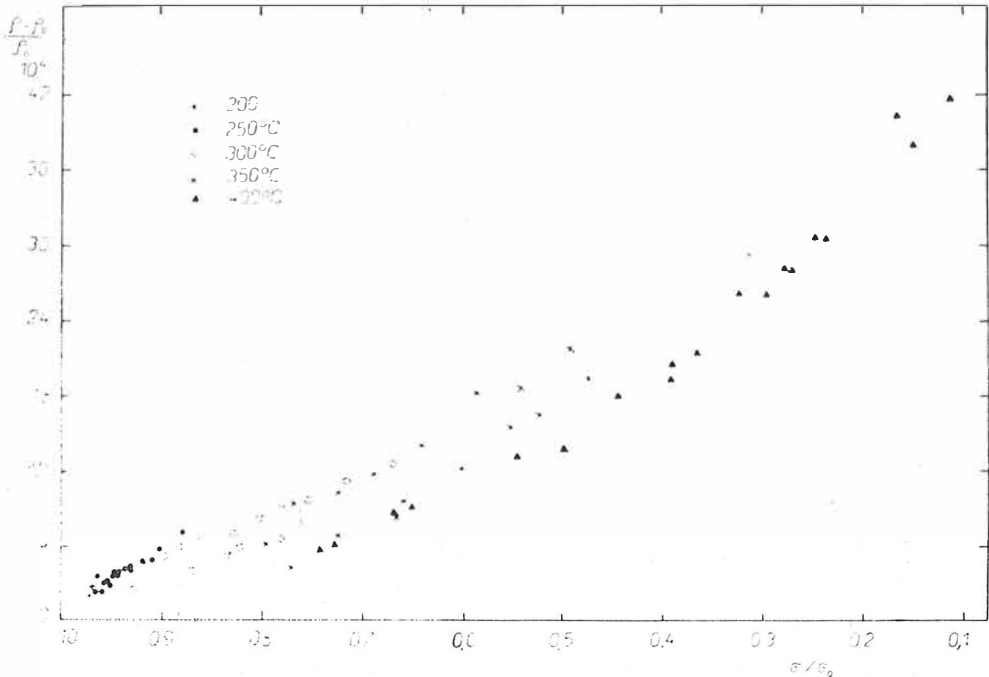
kde  $\rho_0$  resp.  $\sigma_0$  je hustota resp. napětí výchozího tvrzeného skla,  $\rho$  resp.  $\sigma$  jsou hodnoty hustoty resp. napětí po stejné době izotermické relaxace a hodnoty konstant  $a$ ,  $b$  jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Hodnoty konstant  $a$ ,  $b$  ze vztahu (1)

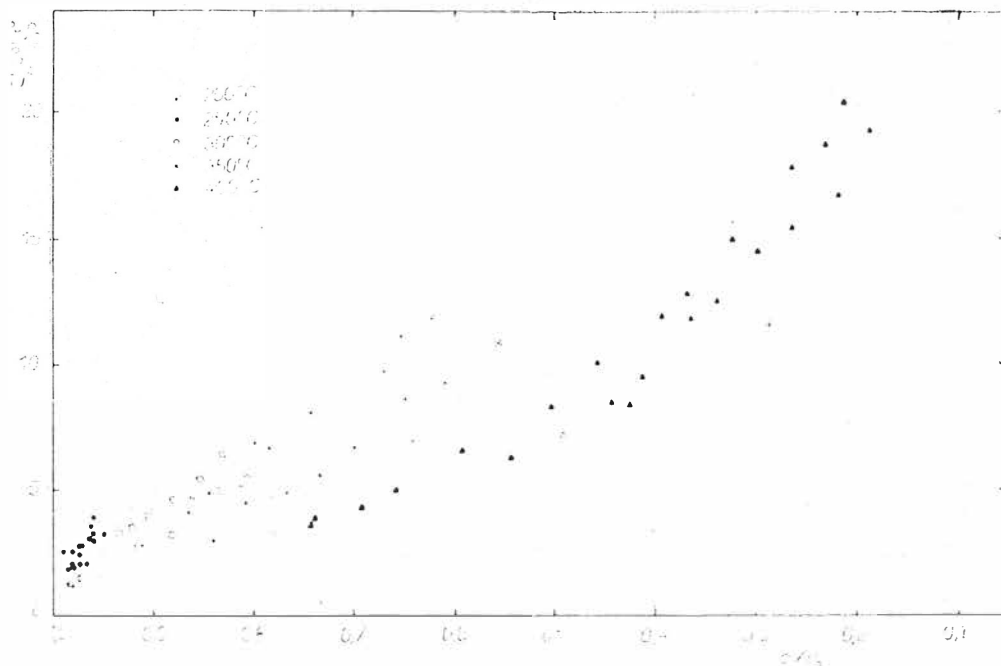
Typ skla	Fourcault	Simax
$a \cdot 10^4$	0,65	1,57
$b \cdot 10^4$	34,22	21,67

Při teplotě 400 °C se závislost hustota—napětí po počátečním přímkovém průběhu ohýbá a navíc je celá posunuta do nižších hodnot  $\sigma/\sigma_0$ .



Obr. 4. Poměrné změny hustoty jako funkce poměrného napětí v různých časových okamžicích při izotermické relaxaci tvrzeného skla Fourcault;

$\rho$  — hustota v čase  $\tau$ ,  $\rho_0$  — počáteční hustota,  $\sigma$  — napětí v čase  $\tau$ ,  $\sigma_0$  — počáteční napětí,  $t$  — teplota relaxace.



Obr. 5. Poměrné změny hustoty jako funkce poměrného napětí v různých časových okamžicích při izotermické relaxaci tvrzeného skla  $\Sigma_{\text{max}}$ ;

$\rho$  — hustota v čase  $\tau$ ,  $\rho_0$  — počáteční hustota,  $\sigma$  — napětí v čase  $\tau$ ,  $\sigma_0$  — počáteční napětí,  $t$  — teplota relaxace.

## DISKUSE

Jak ukázal přesvědčivě Gardon [5], změna hustoty tvrzeného skla proti sklu bez trvalého napětí je dána superpozicí dvou vlivů: jednak změny hustoty způsobené deformací spojenou s trvalým napětím ve skle, jednak změny hustoty způsobené rozdílnou hodnotou reziduální fiktivní teploty tvrzeného a chlazeného skla. První vliv se ovšem na průměrné hustotě neprojeví — rozložení hustoty ve směru tloušťky vzorku je analogické průběhu napětí, jehož integrál přes tloušťku je nulový.

Naměřené změny průměrné hustoty tedy odrážejí pouze změny reziduální fiktivní teploty. Hodnota reziduální fiktivní teploty je dána především rychlostí ochlazování přes transformační interval. Při tvrzení se rychlosti ochlazování jednotlivých vrstev skla liší, takže se musí lišit i jejich reziduální fiktivní teploty — viz např. [6]. Průměrná hustota skla, kterou jsme stanovovali, odpovídá průměrné fiktivní teplotě skla.

Lineární část závislosti hustoty na stupni tvrzení (obr. 1) ukazuje, že při zvyšování intenzity přestupu tepla v oblasti odpovídající tvrzení skel se mění stejným způsobem jak reziduální fiktivní teplota, tak gradient skutečné a fiktivní teploty během ochlazování (na němž především závisí velikost trvalého napětí). Z počátečního úseku závislosti na obr. 1 vyplývá, že v oblasti nízkých intenzit přestupu tepla, používaných při chlazení skla, klesá se snižující se intenzitou přestupu tepla pod-

statně rychleji reziduální fiktivní teplota než gradient skutečné a fiktivní teploty. Zatímco rozdíl trvalého napětí mezi sklem chlazeným běžným způsobem a opticky je malý, hustota vzroste výrazně. Velikost tohoto vzrůstu je přitom závislá na způsobu tepelného zpracování skla v transformačním intervalu, tj. na způsobu stabilizace.

Vzhledem k tomu, že běžné kolísání hustoty skel v průběhu výroby je větší než změny hustoty způsobené rozdílným tvrzením, nelze kontrolovat tvrzení pouze měřením hustoty vytvrzených výrobků, a to i za předpokladu, že by byla dodržována konstantní teplota vyhřátí při tvrzení. Bylo by vždy nutné stanovit ještě hustotu téhož výrobku vychlazeného standardním způsobem a tvrzení posuzovat podle stanoveného rozdílu hustot.

Současné měření hustoty a napětí při izotermickém vyhřívání ukázalo, že rychlost vzrůstu hustoty je při teplotách 200 ÷ 400 °C zhruba o 3 řády menší než rychlost poklesu napětí. Nejde zde však o porovnání rychlostí relaxace ve smyslu obvykle používané relaxační funkce

$$R(\tau) = \frac{p(\tau) - p_{\infty}}{p_0 - p_{\infty}}, \quad (2)$$

kde  $p_0$ ,  $p(\tau)$  resp.  $p_{\infty}$  jsou počáteční, okamžitá resp. konečná (rovnovážná) hodnota relaxující fyzikální veličiny  $p$ .

Pokles napětí je uváděn ve formě  $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ , což odpovídá tvaru (2), jelikož rovnovážná konečná hodnota  $\sigma_{\infty} = 0$ . Přitom průběh napětí odpovídá všeobecně známé [7] exponenciální závislosti

$$R(\tau) = \exp(-\tau/\tau_r)^b, \quad (3)$$

jejíž počáteční část byla (viz [1]) bez újmy na přesnosti vyjádřena jednodušší funkcí

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = A + B \log \tau. \quad (4)$$

Toto zjednodušení bylo použito při teplotách 200 ÷ 350 °C pro dobu relaxace až 250 h.

Relativní vzrůst hustoty  $\frac{\rho}{\rho_0}$  (obr. 3 a 4) lze rovněž vyjádřit exponenciální závislostí (3) nebo (až do teploty 350 °C a času 250 h) jednodušší logaritmickou funkcí typu (4), nikoliv však ve formě relaxační funkce (2). Při teplotách pod transformačním intervalem nemá totiž veličina  $\rho_{\infty}$  smysl, protože struktura — a tedy i hustota — nemůže dosáhnout termodynamicky rovnovážný stav. (strukturní stav se považuje za rovnovážný, jestliže jemu odpovídající fiktivní teplota je rovna teplotě skutečné. Reziduální fiktivní teplota skla může ležet pouze v transformačním intervalu [8]. Při izotermickém vyhřívání pod transformačním intervalem tedy struktura nemůže relaxovat až do rovnovážného stavu.)

Lineární část průběhu závislosti na obr. 4 a 5 ukazuje, že až do teploty 350 °C a času 250 h jsou rychlosti relaxace napětí a hustoty v konstantním poměru. Konkrétní hodnotu tohoto poměru však nelze určit, neboť pro výpočet relaxační funkce hustoty není k dispozici nezbytně nutná veličina  $\rho_{\infty}$ , což jsme vysvětlili v předchozím odstavci. Postupně se zvětšující rychlost růstu poměrné hustoty proti poměrnému poklesu napětí při teplotě 400 °C (obr. 4 a 5) je důsledkem vyšší rychlosti

relaxace napětí proti rychlosti relaxace struktury, tj. hustoty při malých poměrech  $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ . Zatímco relaxace napětí proběhla již téměř úplně a napětí se blíží k nule, není proces relaxace hustoty vzhledem k její podstatně menší rychlosti ještě ukončen, hustota tedy dále roste.

Hustota je jednoznačnou funkcí skutečné a fiktivní teploty. Pro změny hustoty obecně platí

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 3\alpha_g \Delta t + 3(\alpha_1 - \alpha_g) \Delta t_f, \quad (5)$$

kte  $\alpha_g$  resp.  $\alpha_1$  — součinitel délkové teplotní roztažnosti pod resp. nad  $t_G$ ,  $\Delta t$  resp.  $\Delta t_f$  — změna skutečné resp. fiktivní teploty.

Při izotermické relaxaci je  $\Delta t = 0$ , takže ze změny hustoty je možno pomocí vztahu (5) snadno vypočítat změnu reziduální fiktivní teploty. Vezmeme-li navíc v úvahu zjištěnou lineární závislost napětí a hustoty, lze s použitím výrazu (1) odvodit pro teploty 200 ÷ 350 °C a dobu až 250 h vztah mezi poklesem napětí a změnou fiktivní teploty ve tvaru:

$$\Delta t_f = c - d \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}, \quad (6)$$

kte

$$c = \frac{a}{3(\alpha_1 - \alpha_g)}, \quad d = \frac{b}{3(\alpha_1 - \alpha_g)}$$

a  $a, b$  jsou konstanty ze vztahu (1).

Hodnoty konstant  $c, d$ , určené na základě měření SVÚS, jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Hodnoty konstant  $c, d$  ze vztahu (6)

Typ skla	Fourcault	Simax
$c$	1,299	6,238
$d$	68,39	86,09

Uvedený přepočít změn hustoty resp. napětí na změny reziduální fiktivní teploty neplatí zcela přesně. Jelikož všechna měření hustoty byla prováděna při pokojové teplotě, projeví se zde závislost  $\alpha_g$  při teplotách pod 300 °C na velikosti trvalého napětí. Podle dosavadních znalostí však takto vzniklá chyba v určování  $\Delta t_f$  nepřevyšuje 10%.

Obdobný přepočít rozdílů napětí na rozdílů fiktivní teploty je principiálně možné provést i pro případ tvrzení. Bylo by ovšem nutné provést přesné korekce na závislost  $\alpha_g$  na trvalém napětí, o čemž byla zmínka v předchozím odstavci. Na základě současně známých experimentálních dat to však zatím není možné.

## ZÁVĚR

V rozsahu stupně tvrzení od 1,5 do 4,0  $\lambda$ /cm klesá hustota tvrzeného plochého tabulového skla vyhrátého před tvrzením na 650 °C o 0,086 kg/m<sup>3</sup> při zvýšení stupně tvrzení o 0,1  $\lambda$ /cm. Vzhledem k tomu, že běžné kolísání hustoty skel v průběhu výroby je větší než změny hustoty způsobené rozdílným tvrzením, nelze kontrolovat tvrzení pouze měřením hustoty vytvrzených výrobků. I při zachování konstantní teploty vyhrátí při tvrzení by bylo vždy nutné změřit ještě hustotu téhož vzorku vychlazeného standardním způsobem a tvrzení posuzovat ze stanoveného rozdílu hustot.

Časový průběh hustoty během izotermní relaxace — obdobně jako v případě relaxace napětí — odpovídá exponenciální závislosti (3) a bez újmy na přesnosti jej lze v teplotním intervalu 200 ÷ 350 °C a času do 250 h vyjádřit jednodušší logaritmickou funkcí (4). V uvedeném oboru teplot a času přitom platí mezi napětím a hustotou lineární vztah (1). Ze změn napětí lze za těchto podmínek určit současně změny fiktivní teploty, doprovázející relaxaci struktury, podle vztahu (6).

## Literatura

- [1] Novotný V., Kavka J.: *Glass Technol.* 18, 148 (1977).
- [2] Novotný V.: *Sklář a keram.* 19, 227 (1969).
- [3] Novotný V., Kavka J.: *Silikáty* 22, 227 (1978).
- [4] Novotný V., Kavka J.: *Verfolgung der Dichteänderungen während des Vorspannens des Glases und der Erwärmung des vorgespannten Glases.* Vortrag Nr. 4. 3. 16., 7. ibausil, Weimar 1979.
- [5] Gardon R.: *J. Am. Ceram. Soc.* 61, 143 (1978).
- [6] Narayanaswamy O. S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 61, 146 (1978).
- [7] Mazurín O. V. ve sborníku: *Survey papers of the XIth Internat. congress on glass, vol. 1, s. 130, Prague 1977.*
- [8] Gardon R., Narayanaswamy O. S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 380 (1970).

## ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПРИ ЗАКАЛКЕ СТЕКЛА И ПРИ НАГРЕВЕ ЗАКАЛЕННОГО СТЕКЛА

Владимир Новотны, Ян Кавка

*Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралов*

Целью предлагаемой работы является исследование взаимосвязей между плотностью закаленного стекла и его постоянным напряжением, а именно как при закалке, так и при изотермической релаксации сверх упомянутых двух свойств при температурах 200 ÷ 400 °C.

Для измерения использовали образцы листового стекла Fourcault и (в случае измерения релаксации) также образцы боросиликатного стекла Simax. Некоторые физические свойства упомянутых стекол приводятся в [3]. Образцы при закалке всегда нагревали до 650 °C. Все измерения проводили при комнатной температуре, при измерении релаксации после самопроизвольного охлаждения образца на воздухе с температуры выдержки. Удельную разность хода  $\Delta$  соответствующую постоянному напряжению в средней плоскости образца, (так называемая степень закалки) измеряли посредством специального поляриметра с компенсатором Берека [2], а плотность измеряли с помощью метода двойного взвешивания.

Полученные измерениями результаты приводятся на рис. 1—3. На рисунке 1 в виде  $\Delta_0$  выносятся всегда разность плотности стандартно оптически отжигнутого образца и того же закаленного образца. Наибольшее изменение плотности имеется между оптически отжигнутым стеклом и стеклом с небольшим постоянным напряжением. Эта существенная разность объясняется большими изменениями резидуальной фiktивной температуры по сравнению с изменениями градиента действительной и фiktивной



температур в области низких интенсивностей теплопередачи. В интервале степени закалки 1,5—4,0  $\lambda/\text{см}$ , где  $\lambda = 540$  нм, оказывается зависимость плотности от степени закалки линейной: повышение степени закалки на 0,1  $\lambda/\text{см}$  отвечает понижению плотности стекла Fourcault на 0,086  $\text{кг}/\text{м}^3$ . В виду того, что колебание плотности стекла в процессе производства больше, чем изменения плотности, вызванные различной закалкой, нельзя проводить контроль закалки только путем измерения плотности закаленных изделий, а именно даже при предположении, когда удерживается постоянная температура нагрева при закалке.

Ход изотермической релаксации напряжения и плотности отвечает общеизвестной функции  $\exp. (-\tau/\tau_v)^b$  [7]; не понижая точность, можно его до температуры 350 °C и времени 250 часов выразить также с помощью более простой логарифмической функции типа (4). В этой температурной и временной областях действует между напряжением и плотностью линейное отношение (1). Величины констант  $a$ ,  $b$  из упомянутого отношения нами приводятся в таблице I. Скорость роста плотности в общем на три порядка ниже, чем скорость понижения напряжения, однако изменения плотности нельзя при рассматриваемых температурах выразить в виде обыкновенной функции релаксации (2).

Измеренные изменения плотности с помощью отношения (5) пересчитали на изменения резидуальной фиктивной температуры  $\Delta t_f$ . При помощи отношения (1) между напряжением и плотностью выводили линейную зависимость изменения фиктивной температуры от изменения постоянного напряжения в виде (6). Погрешность, вносимая в данное отношение под влиянием зависимости коэффициента линейного температурного расширения от постоянного напряжения при температурах выше 300 °C, не выше 10 % величины  $\Delta t_f$ . Значение применяемых в соотношениях символов смотри легенду к рисункам.

*Рис. 1. Зависимость изменения плотности стекла Fourcault от его степени закалки;  $\Delta \rho$  — разность плотности оптически отжигнутого и закаленного образцов,  $\Delta$  — степень закалки.*

*Рис. 2. Зависимость относительного изменения плотности закаленного стекла Fourcault от времени нагрева при изотермической релаксации;  $\rho$  — плотность во времени  $\tau$ ,  $\rho_0$  — исходная плотность,  $\tau$  — время,  $t$  — температура релаксации.*

*Рис. 3. Зависимость относительного изменения плотности закаленного стекла Simax от времени нагрева при изотермической релаксации;  $\rho$  — плотность во времени  $\tau$ ,  $\rho_0$  — исходная плотность,  $\tau$  — время,  $t$  — температура релаксации.*

*Рис. 4. Относительные изменения плотности в виде функции относительного напряжения в тех же моментах времени при изотермической релаксации закаленного стекла Fourcault;  $\rho$  — плотность во времени  $\tau$ ,  $\rho_0$  — исходная плотность,  $\sigma$  — напряжение во времени  $\tau$ ,  $\sigma_0$  — исходное напряжение,  $t$  — температура релаксации.*

*Рис. 5. Относительные изменения плотности в виде функции относительного напряжения в тех же моментах времени при изотермической релаксации закаленного стекла Simax;  $\rho$  — плотность во времени  $\tau$ ,  $\rho_0$  — исходная плотность,  $\sigma$  — напряжение во времени  $\tau$ ,  $\sigma_0$  — исходное напряжение,  $t$  — температура напряжения.*

## CHANGES IN DENSITY DURING GLASS TOUGHENING AND DURING THE HEATING OF TOUGHENED GLASS

Vladimír Novotný, Jan Kavka

*State Glass Research Institute, Hradec Králové*

The study was concerned with the relationship between toughened glass density and its permanent internal stress both in the course of toughening and during isothermal relaxation of the two properties at 200—400 °C.

The experiments were carried out with specimens of Fourcault sheet glass and (in the case of relaxation measurements) of borosilicate Simax glass. Some physical properties of the glasses are specified in [3]. During toughening the specimens were always heated up to 650 °C. All the measurements were performed at room temperature, the relaxation measurements after spontaneous cooling in air from the holding temperature. The specific path difference  $\Delta$  corresponding to permanent stress in the center specimen plane (so called toughening degree) was measured with a special polarimeter provided with Berek's compensator [2], density was measured by the double weighing method.

The experimental results are shown in Figs. 1—3. The  $\Delta\rho$  plotted in Fig. 1 is the difference in density between standardly optically annealed sample and the same toughened sample. The largest change in density arises between optically annealed glass and that with a low permanent stress. This abrupt change is explained by larger changes of residual fictive temperature as compared to changes of gradient of actual and fictive temperature in the low heat transfer intensity region. In the toughening degree interval of 1.5 to 4.0  $\lambda/\text{cm}$ , where  $\lambda = 540 \text{ nm}$ , the dependence of density on toughening degree is linear: an increase in toughening degree by 0.1  $\lambda/\text{cm}$  corresponds to a density decrease by 0.086  $\text{kg}/\text{m}^3$  for the Fourcault glass. As glass density variation during manufacture is larger than the changes in density due to different toughening, the toughening process cannot be checked merely by measuring the density of toughened ware even if a constant heating temperature for toughening were maintained.

The course of isothermal stress and density relaxation corresponds to the generally known function  $\exp(-\tau/\tau_r)^b$  [7]; without any detrimental effect on accuracy, for up to 350 °C and 250 hours the course can likewise be expressed by a simpler logarithmic function of type (4). Within this temperature and time region the relationship between stress and density is linear (1). The values of constants a, b from this relation are listed in Table 1. The rate of density increase is lower by roughly 3 orders of magnitude than that of stress decrease; the changes in density cannot be expressed at the respective temperatures in the form of the common relaxation function (2).

The changes in density determined experimentally were converted mathematically to changes in residual fictive temperature  $\Delta t_f$  by means of relationship (5). Using relationship (1) between stress and density the linear dependence of change in fictive temperature on the change in permanent stress has been derived (6). The error involved in this relationship as a result of the dependence of thermal expansion coefficient on permanent stress at temperatures below 300 °C does not exceed 10 % of value  $\Delta t_f$ .

For the significances of the symbols employed in the equations mentioned refer to legends of figures.

- Fig. 1. Changes in density of Fourcault glass vs. its toughening degree;  
 $\Delta\rho$  is the difference in density between optically annealed specimen and a toughened one,  $\Delta$  is the toughening degree.
- Fig. 2. Relative change in density of Fourcault toughened glass vs. time of heating during isothermal relaxation;  
 $\rho$  is density at time  $\tau$ ,  $\rho_0$  is initial density,  $\tau$  is time,  $t$  is the relaxation temperature.
- Fig. 3. Relative change in density of Simax toughened glass vs. time of heating during isothermal relaxation;  $\rho$  is density at time  $\tau$ ,  $\rho_0$  is initial density,  $\tau$  is time,  $t$  is the relaxation temperature
- Fig. 4. Relative changes in density as a function of relative stress at the same time points during isothermal relaxation of toughened Fourcault glass;  
 $\rho$  is density at time  $\tau$ ,  $\rho_0$  is initial density,  $\sigma$  is stress at time  $\tau$ ,  $\sigma_0$  is initial stress  $t$  is the relaxation temperature.
- Fig. 5. Relative changes in density as a function of relative stress at the same time points during isothermal relaxation of Simax toughened glass;  
 $\rho$  is density at time  $\tau$ ,  $\rho_0$  is initial density,  $\sigma$  is stress at time  $\tau$ ,  $\sigma_0$  is initial stress,  $t$  is the relaxation temperature.