

RELAXACE NAPĚTÍ V TVRZENÉM SKLE PŘI TEPLOTÁCH POD CHLADICÍM INTERVALEM

VLADIMÍR NOVOTNÝ, JAN KAVKA

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

Došlo 13. 1. 1977

Byla sledována relaxace napětí v tvrzeném skle Fourcault a Simax při teplotách 200—400 °C. Empiricky byl odvozen vztah umožňující výpočet poklesu napětí po době až 250 h. Byl ověřen vliv přerušovaného vyhřívání a vliv výše počátečního napětí na průběh relaxace.

ÚVOD

Při zahřívání skla s trvalým napětím na dostatečně vysokou teplotu dochází k samovolnému postupnému uvolňování jeho trvalého vnitřního napětí, k relaxaci napětí. Velikost původního napětí má vliv na výši teploty, při které relaxace začíná být pozorovatelná. V případě chlazených skel s poměrně nízkým napětím je relaxace měřitelná až v chladicím intervalu, tj. při viskozitě skla nižší než $10^{13,5}$ Pa. s. Naproti tomu u tvrzených skel se značně vyšším trvalým napětím je relaxace napětí měřitelná již při poměrně nízkých teplotách hluboko pod dolní chladicí teplotou. Rozhodně již při $t = 200$ °C zřetelně klesá napětí — viz např. [1]. Většina prací, které se zabývají relaxací napětí, je věnována studiu tohoto jevu při vyšších teplotách, nejčastěji v chladicím intervalu. V této oblasti, jak ukazují výsledky několika prací (např. [2], [3]), má časová závislost poklesu napětí exponenciální průběh tvaru

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \sum_i a_i \exp(-b_i \tau), \quad (1)$$

kde σ — napětí v čase τ , σ_0 — počáteční napětí, τ — čas, a_i , b_i — konstanty závislé na složení skla a na teplotě, přičemž vždy platí

$$\sum_i a_i = 1. \quad (2)$$

V praxi je ovšem také důležité uvolňování napětí při nižších teplotách, řádově 200—300 °C, neboť to jsou podmínky, za kterých se běžně používají četné výrobky z tvrzeného skla, např. varné sklo pro domácnost, panely ke sporákům, kryty svítidel, apod. Pro tyto výrobky je věcí základního významu otázka, jak dalece zvýšení teploty způsobí změny jejich vlastností, jaký vliv má dlouhodobé provozování při zmíněných teplotách na snížení jejich stupně tvrzení. Z těchto důvodů jsme se zabývali dlouhodobým sledováním relaxace napětí v tvrzeném tabulovém plochém skle typu Fourcault a v tvrzeném boritokřemičitém skle Simax. Cílem práce bylo zjištění průběhu uvolňování napětí v čase za zvýšených teplot (počínaje 200 °C) a nalezení vztahu, který by dovozoval pro výrobky z tvrzeného skla s dostatečnou přesností vypočítat, jak se sníží hodnota trvalého napětí ve výrobku udržovaném danou dobu na dané teplotě.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vzorky a pracovní metodika

K měření jsme použili vzorky ve tvaru destiček o rozměrech $4,6 \times 50 \times 100$ mm popř. $9,5 \times 50 \times 100$ mm z plochého tabulového skla taženého systémem Fourcault a ze skla Simax. Průměrné složení skla Fourcault: 71,4 % SiO_2 ; 1,3 % R_2O_3 ; 7,7 % CaO ; 3,8 % MgO ; 15,6 % Na_2O ; 0,2 % K_2O . Průměrné složení skla Simax: 81,1 % SiO_2 ; 12,1 % B_2O_3 ; 2,2 % R_2O_3 ; 0,1 % BaO ; 0,5 % CaO ; 0,1 % MgO ; 3,6 % Na_2O ; 0,3 % K_2O . Některé fyzikální vlastnosti použitých skel jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I
Fyzikální vlastnosti použitých skel

Veličina	Rozměr	Typ skla	
		Fourcault	Simax
Hustota	$[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	2,49	2,23
$\alpha_{20-300} \cdot 10^6$	$[\text{°C}^{-1}]$	8,9	3,2
Minimum dilatometrické křivky	$[\text{°C}]$	535	530
Horní chladicí teplota ($\eta = 10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$)	$[\text{°C}]$	521	529
Dolní chladicí teplota ($\eta = 10^{14,5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$)	$[\text{°C}]$	480	477
Fotoelastická konstanta	$[10^{12} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	2,5	3,7

Tvrzení vzorků jsme prováděli v laboratorním tvrdicím zařízení; po vyhřátí v peci na teplotu 700 °C jsme vzorky prudce ochladili ve vzduchových sprchách. Průměrné hodnoty trvalého tahového napětí ve střední rovině vzorku, které jsme tvrzením dosáhli, jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Typ a tloušťka skla [mm]	Fourcault		Simax	
	4,6	9,5	4,6	9,5
Napětí [MPa]	34,9	59,3	10,3	17,6

Relaxaci napětí v takto vytvrzených vzorcích jsme měřili následujícím způsobem: Vzorky jsme vyhřívali v trubkové peci s vložkou ze žárovzdorné oceli, udržované na určité konstantní teplotě. Po uplynutí příslušné doby (měřeno od okamžiku vložení vzorku do pece) jsme vzorky vyjmuli, nechali

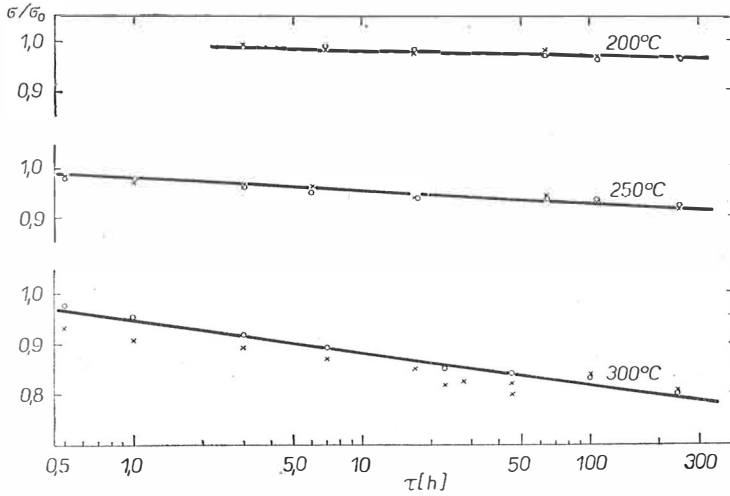
samovolně zchladnout na vzduchu a určili pokles napětí ve střední rovině vzorku.

Hodnoty napětí jsme počítali z měrného dráhového rozdílu polarizovaného světla pomocí vztahu

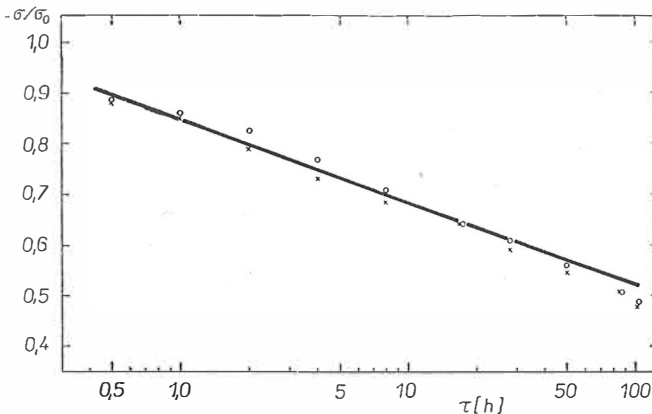
$$\sigma = \frac{X}{B}, \quad (3)$$

kde σ — napětí [Pa], X — měrný dráhový rozdíl [nm/cm], B — fotoelastická konstanta [Pa^{-1}].

Měrný dráhový rozdíl jsme měřili speciálním polarimetrem pro vysoké hodnoty napětí, vybaveným Berekovým kompenzátorem [4].



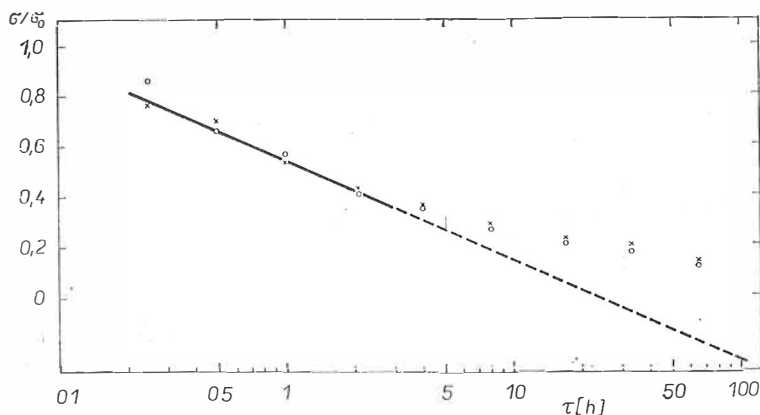
Obr. 1. Relaxace napětí v tvrzeném skle Fourcault; $t = 200, 250, 300^\circ\text{C}$, \times — tloušťka 4,6 mm, \bullet — tloušťka 9,5 mm, — výpočet.



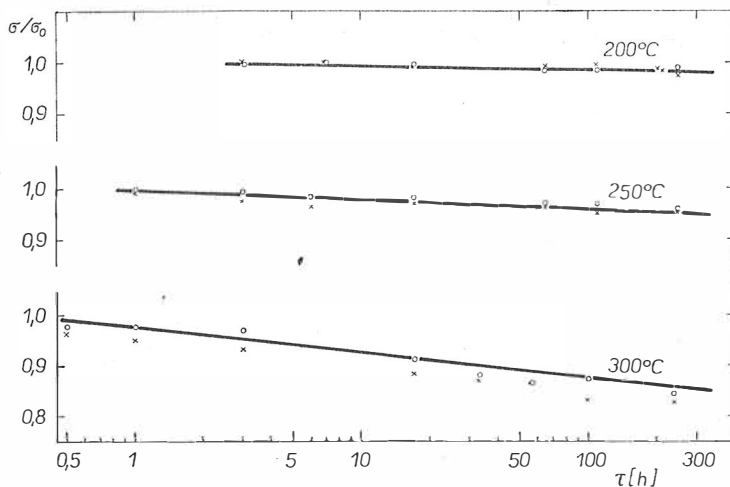
Obr. 2. Relaxace napětí v tvrzeném skle Fourcault; $t = 350^\circ\text{C}$, \times — tloušťka 4,6 mm, \bullet — tloušťka 9,5 mm, — výpočet.

Výsledky

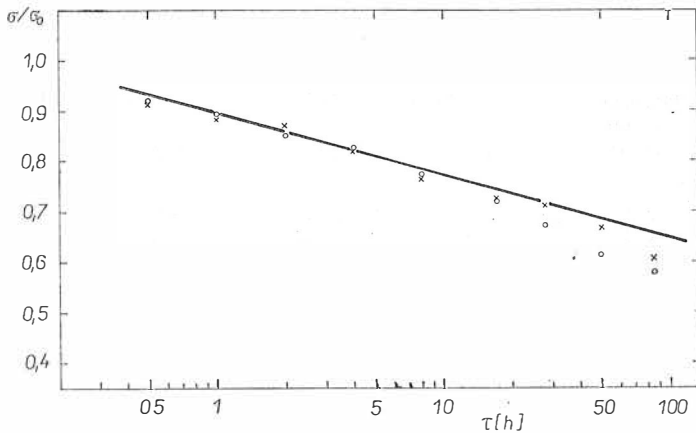
Průběh časové závislosti relaxace napětí jsme sledovali při teplotách 200, 250, 300, ... atd. až 600 °C, po dobu až 250 hodin. První časový bod, ve kterém jsme měřili pokles napětí, se měnil v závislosti na teplotě od hodnoty 3 h při 200 °C až do hodnoty 2 min při 600 °C. Všechny naměřené závislosti a jejich interpretace z fyzikálního hlediska jsou uvedeny na jiném místě [5]. V této práci se budeme zabývat studiem relaxace při teplotách 200—400 °C. Průběh relaxace má pro sklo typu Fourcault a Simax stejný charakter, jak je vidět z křivek na obr. 1—6.



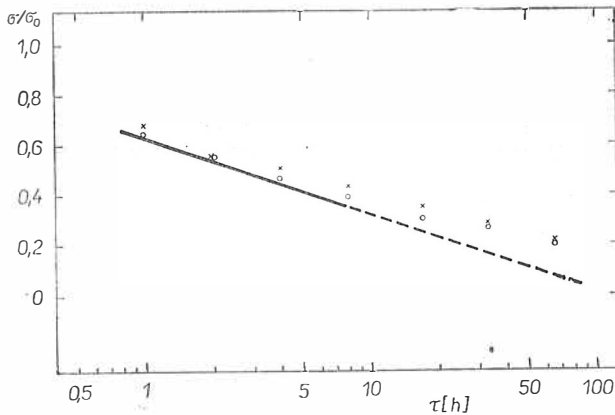
Obr. 3. Relaxace napětí v tvrzeném skle Fourcault; $t = 400$ °C, × — tloušťka 4,6 mm, ● — tloušťka 9,5 mm, ——— výpočet.



Obr. 4. Relaxace napětí v tvrzeném skle Simax; $t = 200, 250, 300$ °C, × — tloušťka 4,6 mm, ● — tloušťka 9,5 mm, ——— výpočet.



Obr. 5. Relaxace napětí v tvrzeném skle Simax; $t = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, \times — tloušťka 4,6 mm, \bullet — tloušťka 9,5 mm, ——— výpočet.



Obr. 6. Relaxace napětí v tvrzeném skle Simax; $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, \times — tloušťka 4,6 mm, \bullet — tloušťka 9,5 mm, ——— výpočet.

Při teplotách 200—300 °C je v časovém intervalu 0,25—250 h úbytek napětí přímo úměrný logaritmu času, neboli

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = A - k \cdot \log \tau, \quad (4)$$

kde A , k jsou konstanty závislé na teplotě a složení skla.

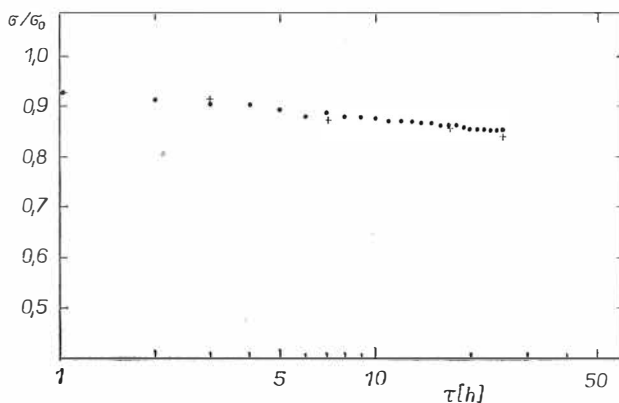
Při teplotě 350 a 400 °C se časové závislosti napětí začínají ohýbat (viz obr. 2, 3, 5 a 6), lze je však stále pro praktické účely s přijatelnou přesností popsat (při teplotě 350 °C v celém měřeném rozsahu a při teplotě 400 °C pro hodnoty $\sigma/\sigma_0 \geq 0,4$) vztahem (4). Hodnoty konstant A a k , vypočtené metodou nejmenších čtverců, jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

Hodnoty konstant A a k rovnice (4)

Teplota [°C]	Tloušťka vzorku [mm]	Sklo Fourcault		Sklo Simax	
		A	$k \cdot 10^2$	A	$k \cdot 10^2$
200	4,6	1,01	1,161	1,03	1,099
	9,5	1,03	1,607	1,01	0,690
250	4,6	1,00	1,665	1,02	1,578
	9,5	1,01	2,074	1,03	1,528
300	4,6	1,05	6,752	1,05	5,432
	9,5	1,07	6,463	1,07	5,445
350	4,6	1,15	17,23	1,16	14,78
	9,5	1,18	18,07	1,19	16,48
400	4,6	1,22	37,81	1,17	28,07
	9,5	1,40	47,82	1,14	27,92

Při teplotě 300 °C jsme provedli sérii ověřovacích měření, abychom zjistili vliv přerušovaného vyhřívání na průběh relaxace. Porovnali jsme pokles napětí ve vzorku vyhříváném naráz po dobu 3, 7, 17 a 25 hodin se vzorkem, u něhož byla doba vyhřívání součtem hodinových ohřevů přerušovaných samovolným ochlazením na pokojovou teplotu. Naměřené rozdíly — viz obr. 7 — jsou řádově 1 %, tedy bezpečně v mezích experimentální nepřesnosti.



Obr. 7. Relaxace napětí v tvrzeném skle Fourcault; 4,6 mm, $t = 300$ °C, + — jednorázové vyhřívání, • — přerušované vyhřívání

DISKUSE

Teplotní závislost veličin A a k lze pro naše účely s dostatečnou přesností vyjádřit empirickou funkcí

$$A = 1 + Bt^C \quad (5)$$

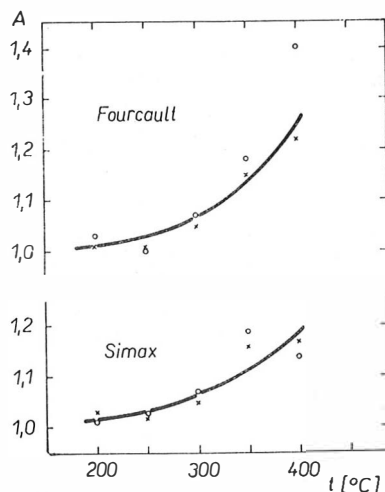
popř.

$$k = \exp(Dt - E). \quad (6)$$

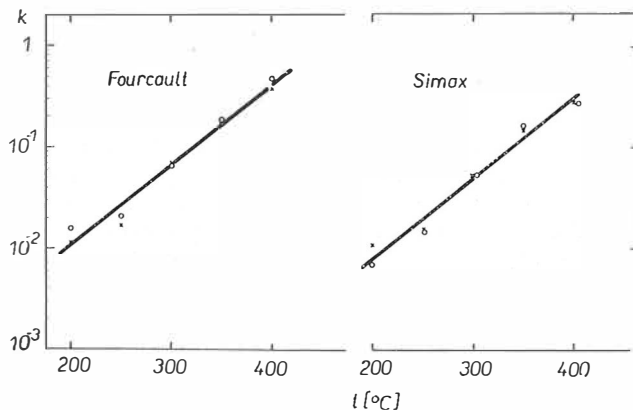
Tabulka IV uvádí hodnoty konstant B , C , D , E vypočtené metodou nejmenších čtverců za použití vztahů (5) a (6) a hodnot z tabulky III.

Tabulka IV

Konstanta	B	C	D	E
Fourcault	$10^{-13,0}$	4,8	0,018	8,2
Simax	$10^{-10,3}$	3,7	0,018	8,5



Obr. 8a. b Teplotní závislost konstanty A pro sklo Fourcault a Simax; \times — tloušťka 4,6 mm, \bullet — tloušťka 9,5 mm, — výpočet.



Obr. 9a. b Teplotní závislost konstanty k pro sklo Fourcault a Simax; \times — tloušťka 4,6 mm, \bullet — tloušťka 9,5 mm, — výpočet.

Srovnání původních hodnot A , k z tabulky III se závislostmi vypočtenými podle (5) popř. (6) podávají obrázky 8a, b a 9a, b.

Závislosti (5) a (6) poskytují výhodnou možnost — po dosazení do vztahu (4) počítat pokles napětí v tvrzeném skle při libovolné teplotě v intervalu 200 až 400 °C a 0,25 až 250 h pomocí vztahu

$$\frac{\sigma(\tau)}{\sigma_0} = 1 + Bt^c - \exp(Dt - E) \log \tau. \quad (7)$$

Tímto způsobem vypočtené závislosti se s experimentálními hodnotami shodují s uspokojivou přesností, jak je vidět z obr. 1—6. Při teplotě 200 °C činí odchylka 1 % jmenovité hodnoty σ/σ_0 , s rostoucí teplotou se mírně zvětšuje. Největší odchylka (sklo Simax při 400 °C) činí 0,08 σ_0 , tj. 8 % původní hodnoty napětí σ_0 , ve většině případů však nepřesahuje 5 % jmenovité hodnoty σ/σ_0 . Přitom je ovšem nutno mít na paměti 2 omezení:

1. Relaxaci napětí jsme sledovali v intervalu 0,25—250 h. Výpočet poklesu napětí v časech mimo tento interval by tedy byl neověřenou extrapolací.

2. Pro teplotu 400 °C lze naměřený průběh relaxace popsat vztahem (7) s dostatečnou přesností až do času odpovídajícího hodnotě $\sigma/\sigma_0 = 0,4$. Při delších časech způsobuje ohyb relaxační křivky již příliš velké odchylky vypočtených hodnot od naměřených.

Podle očekávání tloušťka vzorku neovlivňuje průběh relaxace napětí — samozřejmě kromě počátečního časového úseku, kde vzorky různé tloušťky se různou rychlostí vyhřívají na teplotu pece. Jelikož první měřené body leží při všech sledovaných teplotách již spolehlivě za oblastí postupného vyhřívání vzorků (přesněji řečeno za oblastí, ve které se teploty 2 vzorků o různé tloušťce ještě nezanedbatelně liší), vliv rozdílné tloušťky vzorků se již neprojevil.

Přerušované vyhřívání žádným způsobem neovlivňuje průběh relaxace napětí. Je tedy možné v praxi běžný případ opakovaného vystavení výrobku vyšší teplotě počítat podle vztahu (7) s použitím celkového součtu časů.

Srovnání hodnot původního napětí σ_0 z tabulky II s relaxačními křivkami na obr. 1—6 ukazuje, že velikost σ_0 nemá ve sledovaném rozmezí vliv na průběh relaxace. Také další ověřovací měření se vzorky s původním napětím přibližně 4× nižším než hodnoty v tabulce II (získané samovolným ochlazením na vzduchu) prokázalo, že při teplotě 300 °C se pokles napětí ve srovnání s vytvrzenými vzorky nezmenší o více než 10 %.

Z Á V Ě Ť

Byla sledována relaxace napětí v tvrzeném skle Fourcault a Simax při teplotách 200—400 °C v intervalu 0,25—250 hodin. Empirickým způsobem byl odvozen vztah, který s přesností dostatečnou pro praktické účely popisuje časovou závislost relaxace. Konečný výraz (7) umožňuje výpočet poklesu napětí v intervalu teplot 200—400 °C pro $\tau = (0,25 \div 250)$ h popř. $\sigma/\sigma_0 \geq 0,4$. Vztah (7) lze použít i v případě přerušovaného nebo opakovaného vyhřívání.

Literatura

- [1] Lioznjanskaja S. G., Bartenev G. M.: *Steklo* 10, 18 (1957).
- [2] Van Zee A. F., Noritake H. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 49, 164 (1958).
- [3] Kurkjian C. R.: *Phys. Chem. Glasses* 4, 128 (1963).
- [4] Novotný V.: *Sklář a keramik* 19, 227 (1969).
- [5] Novotný V., Kavka J.: *Glass Technology* 18, 148 (1977).

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В ЗАКАЛЕННОМ СТЕКЛЕ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ЗОНЫ ОТЖИГА

Владимир Новотны, Ян Кавка

Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралове

Целью настоящей работы является релаксация напряжения в закаленном стекле при температурах 200—400 °С и выведение математического описания.

Для измерения использовали пробы листового стекла Fourcault и боросиликатного стекла Simax. Исходные величины напряжения в средней плоскости закаленных стекол приводятся в таблице II, в то время как в таблице I приводятся дальнейшие физические свойства примененных стекол. Пробы нагревали до заданной постоянной температуры с установленной выдержкой и после самопроизвольного охлаждения на воздухе в них измеряли понижение напряжения с помощью специального поляриметра с компензатором Берека [4].

Измеренные результаты приводятся на рисунке 1—6. Ход напряжения в зависимости от времени при температурах 200—300 °С в общем измеряемом пределе и при температурах 350 и 400 °С для величины $\sigma/\sigma_0 \geq 0,4$ можно описать отношением (4), где σ — напряжение во времени τ , σ_0 — исходное напряжение, τ — время, измеряемое от момента подачи пробы в печь с данной температурой, A, k — константы, зависящие от состава и температуры стекла.

В таблице III приводятся величины констант A, k , рассчитанные из результатов с помощью метода наименьших квадратов. Температурную зависимость величин A, k можно описать отношением (5) или (6) (см. рис. 8 и 9). Величины B, C, D, E приводятся в таблице IV. Таким образом релаксацию напряжения до величины $\tau = 250$ ч или $\sigma/\sigma_0 = 0,4$ с точностью, достаточной для практических целей, можно описать отношением (7).

При температуре 300 °С рассматривали влияние прекращаемого обогрева на ход релаксации. Как видно из рисунка 7, различия напряжения между пробой с непрекращаемым обогревом и пробой, время обогрева которой равно сумме часовых обогревов, прекращаемых самопроизвольным охлаждением, находятся в пределах экспериментальной точности.

Разная толщина проб и разная величина исходного напряжения σ_0 не оказывают в исследуемых пределах влияние на ход релаксации.

Рис. 1. Релаксация напряжения в закаленном стекле Fourcault; $t = 200, 250, 300$ °С
 x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

Рис. 2. Релаксация напряжения в закаленном стекле Fourcault; $t = 350$ °С, x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

Рис. 3. Релаксация напряжения в закаленном стекле Fourcault; $t = 400$ °С, x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

Рис. 4. Релаксация напряжения в закаленном стекле Simax; $t = 200, 250, 300$ °С, x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

Рис. 5. Релаксация напряжения в закаленном стекле Simax; $t = 350$ °С, x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

Рис. 6. Релаксация напряжения в закаленном стекле Simax; $t = 400$ °С, x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

Рис. 7. Релаксация напряжения в закаленном стекле Fourcault; 4,6 мм, $t = 300$ °С,
+ — однократный обогрев, • — прекращаемый обогрев.

Рис. 8а, б. Температурная зависимость константы A для стекол Fourcault и Simax;
 x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

Рис. 9а, б. Температурная зависимость константы k для стекол Fourcault и Simax;
 x — толщина 4,6 мм, o — толщина 9,5 мм, ——— расчет.

STRESS RELAXATION IN TOUGHENED GLASS
AT TEMPERATURES BELOW THE ANNEALING RANGE

Vladimír Novotný, Jan Kavka

State Glass Research Institute, Hradec Králové

The study had the aim to investigate stress relaxation in toughened glass at temperatures of 200—400 °C including derivation of a mathematical description of the process.

The experiments were carried out on samples of Fourcault sheet glass and on Simax borosilicate glass. The initial stress values at the center plane of toughened samples are listed in Table II; Table I specifies other physical properties of the glasses in question. The samples were heated at the respective constant temperature for a given period of time, and after spontaneous cooling in air the decrease of stress was measured by means of a special polarimeter provided with the Berek compensator [4].

The results obtained are plotted in Figs. 1 through 6. The course of stress in terms of time at temperatures of 200—300 °C within the entire range measured, and at temperatures of 350 ° and 400 °C for $\sigma/\sigma_0 \geq 0.4$ can be described by relation (4), where σ is stress at time τ , σ_0 is the initial stress, τ is the period of time since placing the sample in the furnace heated at the given temperature, A , k are constants depending on glass composition and temperature.

Table III lists the values of constants A , k calculated from the experimental results by the least square method. The temperature dependence of constants A , k can be described by relationships (5) and (6), cf. Figs. 8 and 9. The values of constants B , C , D , E are listed in Table IV. Up to the values of $\tau = 250$ hrs. or for $\sigma/\sigma_0 \geq 0.4$, stress relaxation can then be described by the relationship (7) with an accuracy satisfactory for practical purposes.

The effect of intermittent heating on the course of relaxation was studied at 300 °C. As indicated by Fig. 7 the differences in stress relaxation between a sample heated continuously and a sample that has been heated for 1-hour periods interrupted by spontaneous cooling (the net time of heating having been identical in the two cases) was within the limits of experimental inaccuracy.

The sample thickness and the initial stress σ_0 had no effect on the course of relaxation within the range studied.

Fig. 1. Stress relaxation in toughened Fourcault glass; $t = 200, 250, 300$ °C, x — thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.

Fig. 2. Stress relaxation in toughened Fourcault glass; $t = 350$ °C, x — thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.

Fig. 3. Stress relaxation in toughened Fourcault glass; $t = 400$ °C, x — thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.

Fig. 4. Stress relaxation in toughened Simax glass; $t = 200, 250, 300$ °C, x — thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.

Fig. 5. Stress relaxation in toughened Simax glass; $t = 350$ °C, x — thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.

Fig. 6. Stress relaxation in toughened Simax glass; $t = 400$ °C, x = thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.

Fig. 7. Stress relaxation in toughened Fourcault glass, 4.6mm, $t = 300$ °C, $+$ — continuous heating, \bullet — intermittent heating.

Fig. 8a, b. Temperature dependence of constant A for Fourcault and Simax glasses; x — thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.

Fig. 9a, b. Temperature dependence of constant k for Fourcault and Simax glasses; x — thickness 4.6mm, \circ — thickness 9.5mm, ——— calculated.