

玻 璃 力学性质与热处理

〔苏联〕Г·М·巴尔节涅夫著

中国工业出版社

书中叙述了玻璃最重要的力学性质（强度，耐急冷急热性，应力松弛等）的物理原理，也叙述了玻璃加热、冷却和热处理（退火、淬火等）过程的物理原理；经过这些热处理，可以制得结构均匀的、力学性质稳定的玻璃，也可以制得有内应力的高强耐热玻璃。

本书除主要阐述玻璃中的内应力及其对强度和热稳定性的影响外，还专辟一章论述玻璃的结构、无定形物质的玻璃化过程及玻璃作为无定形物质的物理通性。

本书供玻璃和化学工业中的技术人员阅读，也可供高等学校和中等专业学校玻璃工艺专业师生参考。

* * *

本书译稿曾蒙田述工程师审校。

Г.М. Бартнев
**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОВАЯ
ОБРАБОТКА СТЕКЛА**

ГОССТРОЙИЗДАТ МОСКВА—1960

* * *

玻璃力学性质与热处理

毛文杰 译

*

建筑工程部图书编辑部编辑（北京西郊百万庄）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $6^{1/8}$ ·字数120,000

1965年2月北京第一版·1965年2月北京第一次印刷

印数0001—3,270·定价（科六）0.80元

*

统一书号：15165·3613（建工-421）

序 言

不創造高強、耐熱、熱穩定的玻璃 及以 其 為 基礎的材料，現代技術和工業的迅速發展是不可能得到保障的。

目前已十分肯定，多元無機工業玻璃的組成並不能完全決定其性質。玻璃的內應力和結構對其物理性質起着決定性的影響。而殘余應力和結構，則決定於玻璃在成型及以後使玻璃具有所需性質的熱處理中經受的熱經歷。在工藝中對玻璃採取不同的熱處理方法，可以有意識地控制內應力在玻璃中的分布、應力大小及玻璃的結構，從而也就能夠有意識地控制力學、熱學、光學和其他性質。

作者在本書中力圖對玻璃的內應力、強度和熱穩定性以及熱處理過程（退火、淬火及在高溫下保溫）對其影響提出一些基本的物理概念。

書中的大部分材料體現了國立玻璃研究院（莫斯科）熱處理室和物理室多年來的研究結果。

第五章是和技术科学副博士С.Г.廖茲尼揚斯卡雅(Людзянская) 合写的。在為本書準備材料時，工程師Л.П.節普科夫(Цепков)，А.С.叶雷密也娃(Еремеева)和В.И.羅扎諾娃(Розанова)給予了很大幫助，作者謹向他們表示真誠的感謝。

目 录

序 言

第一章 无机玻璃及其结构和性质	1
1. 无机玻璃——无定形物质	1
2. 玻璃化理论	6
3. 玻璃的结构	10
4. 玻璃化温度	16
参考文献	22
第二章 玻璃的强度及其破坏机理	26
1. 理论强度和技术强度	26
2. 脆性破坏机理	30
3. 玻璃强度的时间关系和温度关系。表面活性介质的影响	33
4. 玻璃在静负荷和动负荷下的破坏	41
5. 强度的统计理论和尺寸因素的作用	45
6. 强度的力学理论	49
参考文献	50
第三章 内应力	55
1. 关于固体中应力和变形的一般概念	55
2. 玻璃的内应力	59
3. 玻璃制品的内应力	65
参考文献	69
第四章 玻璃的加热和冷却	71
1. 传热理论中的基本概念	71
2. 玻璃的冷却	74
3. 给热系数的计算	78

4. 玻璃加热的技术計算	82
5. 热弹性应力	88
参考文献	95
第五章 玻璃退火原理	96
1. 一般概念	96
2. 玻璃中的应力松弛	97
3. 玻璃冷却时在退火区中产生的应力	103
4. 退火时残余应力的計算公式	105
参考文献	108
第六章 玻璃淬火原理	110
1. 淬火現象	110
2. 淬火曲线	113
3. 淬火規則	115
4. 淬火玻璃中的应力分布	120
(1) 平面玻璃中的应力分布	122
(2) 单面淬火和从端面淬火时平面玻璃中的应力	129
(3) 圓棒中的应力分布	130
5. 平面玻璃淬火程度与其厚度及冷却强度之間关系的 計算	133
6. 淬火玻璃研磨时内部残余应力值的变化	136
7. 化学組成对玻璃淬火的影响	139
参考文献	142
第七章 热处理对玻璃強度的影响	143
1. 残余內应力对玻璃強度的影响	144
2. 冷却方法对淬火玻璃強度的影响	153
3. 淬火玻璃的强度理論	155
4. 退火玻璃的表面强度和体积强度的确定	162
5. 淬火玻璃強度的計算	164
参考文献	170

VI

第八章 玻璃的热稳定性	171
1. 热稳定性的检验方法	172
2. 热稳定性的计算	174
3. 机械加工和试体边缘冷却条件的影响	179
4. 玻璃的热稳定性同给热强度和介质性质的关系	180
5. 试体尺寸对热稳定性的影响	182
6. 玻璃化学组成的影响	183
7. 玻璃的热疲劳	184
8. 热处理对玻璃热稳定性的影响	185
9. 热稳定性理论与实验的比较	186
参考文献	190

第 一 章

无机玻璃及其结构和性质

1. 无机玻璃——无定形物质

举凡由液体或熔融体过冷后所得的无定形物质，不管其組成、結構和固化溫度区如何，都称为玻璃，它們因粘度增加而具有固体的力学性质和固定的分子結構。所謂无定形物质，就是指在低于結晶热力学溫度[1， 2]的溫度条件下，任意长時間处于液体的或固体的玻璃态的物质，这和无定形物质的分子結構特点有关。

众所周知，熔融体（液体）的冷却过程，并不一定伴随有結晶发生。所得的熔融体过冷状态是介稳的，因为其中无序分布的质点的自由能，比晶体中这些质点严格对称分布时的自由能大。无定形物质由液态轉变为晶态的可能性很小，因为这些物质的质点在重新排列过程中必須克服由这些物质的分子結構所决定的相当大的能垒。能垒越大，則物质的粘度越大，自扩散系数越小。

因此，熔融体冷却时，其粘度因分子結構的特点而非常高，物质的质点（原子或分子）在冷却时不能改变其互相位置以形成晶核并使其发育成晶体。在这种情况下，物质的冷却仅是相邻原子漸漸有序，即发生“近程有序”的变化。

过冷液体轉变为固态的过程称之为玻璃化过程。液体或熔融体玻璃化的原因，是物质的质点（原子、离子、分子）

因溫度降低或压力增高而失去活动性。无定形物质的玻璃化过程区别为数种〔3〕。具有最重要意义的是力学玻璃化和結構玻璃化。

力学玻璃化的特征是物质由粘流态（低分子物质）或高弹性态（高分子物质）轉变为固态，并通过向物体施加相应的力学作用而被发现。由一种状态轉变为另一种状态的特征是玻璃化溫度，同时力学作用的制度（施加負荷的速度、頻率和時間长短）亦起作用。

結構玻璃化由物质的冷却决定，其特征为从平衡結構发生連續漸次变化的液态，轉变为在玻璃化溫度下具有固定結構的固态。結構玻璃化通过物质的物理性质（热膨胀、热容、粘度等）随着溫度的变化进行观察。結構玻璃化的溫度取决于热制度（冷却速度，在該溫度下的保溫時間等）。

由于力学制度和热制度可以互不相关地、任意地給定，所以物质发生力学玻璃化和結構玻璃化，也沒有相依关系。但是这两种过程都基于相同的現象——因物质的溫度降低而引起的质点动能减小。

为了理解結構玻璃化的分子过程，下面我們談一談无定形物质的平衡結構。已經确定，每一溫度相应具有完全一定的液体結構^①，称之为平衡結構。文献中所以引入这一术语，是由于液体的結構在給定的外界条件（溫度、压力）下并不是一下子就确立的。要使液体的結構成为实际上是平衡的，必須有一定的時間，溫度越低和压力越高，这一時間越长。在高溫下，液体质点的排列秩序比低溫时差，质点間的距离也較大，从而形成大量原子般大小的空隙。因此，高溫时液体

① 所謂液体結構，就是指液体所特有的质点相互分布，这种相互分布在分子物理学中称之为近程有序。

的特征与低溫时相比，結構較疏松，分子間的互相作用較弱。

随着溫度的降低，液体結構因质点的重新排列过程而連續漸次变化，从而发生近程有序的变化。同时，质点重新排列的速度随着溫度的降低而减小，結果在某一溫度（称之为玻璃化溫度）时，近程有序的平衡已經来不及确立，液体結構在溫度繼續下降时即保持固定（非平衡的）。由此可見，在不同溫度下玻璃中质点的互相排列与玻璃化溫度时液体中质点的互相排列相同。

A.A.列別捷夫（Лебедев），A.И.斯托日罗夫（Стожаров）和H.R.李里（Lillie）的實驗証明了熔融的硅酸盐玻璃中存在有平衡結構。

斯托日罗夫〔4〕发现，驟冷后的玻璃，折射率低和密度小（因其結構是在高溫时固定的），在高于退火溫度的条件下保溫，則折射率和密度增加至某一完全一定的平衡值。低溫退火的玻璃（因此其折射率和密度較高）試体加热至同一溫度后，折射率和密度随時間减小，趋向于上述平衡值。

李里〔5〕在測量粘度时观察到了类似的現象。由高溫冷却的玻璃，在反常区^①中粘度随時間而增加至某一定的《平衡》值。在低于反常区的溫度下退火然后加热至反常区溫度的玻璃，其粘度随時間而减小，趋向于同一《平衡》值。

由上述實驗可知，每一溫度相应有一定的自由能最小值，也就是无定形物质在該溫度下特有的一定的平衡結構。

① 无定形物质从液态轉变为玻璃态，并不是发生在某一溫度点，而是发生在某一溫度范围内，这一溫度范围就称之为反常区。也可将其称之为玻璃化区（冷却时）或軟化区（加热时）。

在反常区中，物质的状态函数（能，焓，熵，体积）及其动力学性质（粘度，电阻等）与温度相依关系的性质发生了变化，而其导数（热容，膨胀系数等）则发生了突变。

无定形物质的性质，按其与人温度的相依关系可以分为三类〔1，2〕，如图1所示。

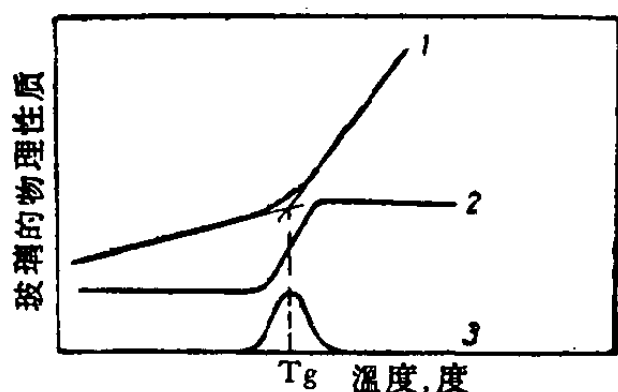


图1 无定形物质由液态冷却至玻璃态时物理性质的变化

1—体积；2—线膨胀系数；3—介电损失

第一类性质包括：结构，能，焓，体积（或密度），折射率，导电率。这些性质的变化呈带弯折的曲线形（图1，曲线1）。而且在低于反常区时所有性质都接近似直线的规律变化，高于反常区时有某些性质接近似直线的规律变化（图2和3）。

根据A.A.列别捷夫的研究〔7〕，将玻璃折射率随温度变化的关系示于图4。由图中可见，起初折射率随温度升高而增加，然后，从500°C开始，随温度升高而急剧减小。

液体不仅可以用降低温度的方法，而且也可以用提高压力（图5）的方法使之玻璃化。提高压力的结果和降低温度相同，由于分子间的互相作用增加和质点排列比较紧密，因此质点的活动性减小而发生玻璃化。

第二类性质包括由上述性质对温度作一阶导数求得的各种系数，例如膨胀系数，热容等，还包括淬火程度〔9〕。这些值的变化呈带曲折的曲线形（见图1上的曲线2）。例如，玻璃热膨胀曲线上的折断（见图2）相当于膨胀系数的突变。

第三类性质包括对温度作二阶导数的能和体积等，也包括导热率，力学性质和介电损失等。这些系数随温度变化的特征是在反常区中有极明显的极大值（见图1，曲线3）。

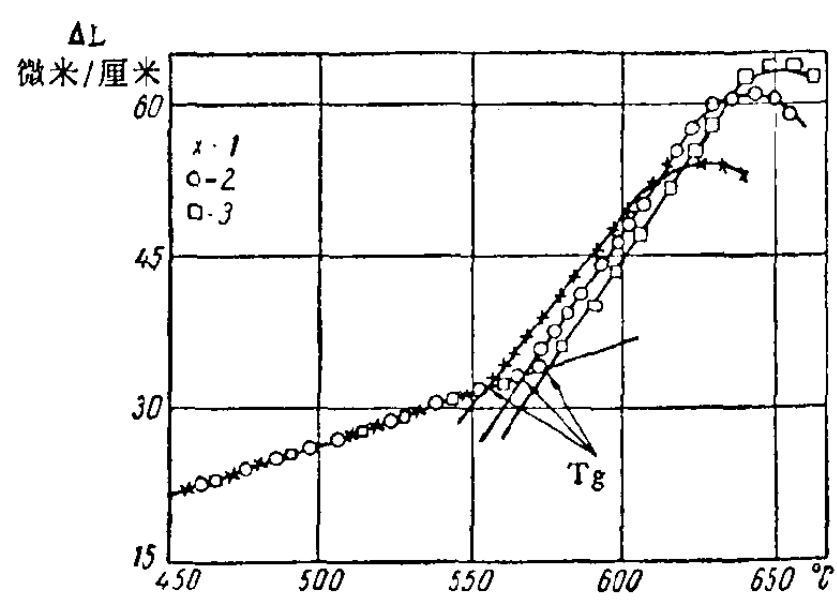


图 2 退火后的硼硅酸盐玻璃在不同加热速度下的热膨胀曲线〔根据巴尔节涅夫 (Барте́нев) 和科尔芭斯尼科娃 (Колбасникова) 的资料〕

1 — 7度/分钟; 2 — 22度/分钟; 3 — 35度/分钟

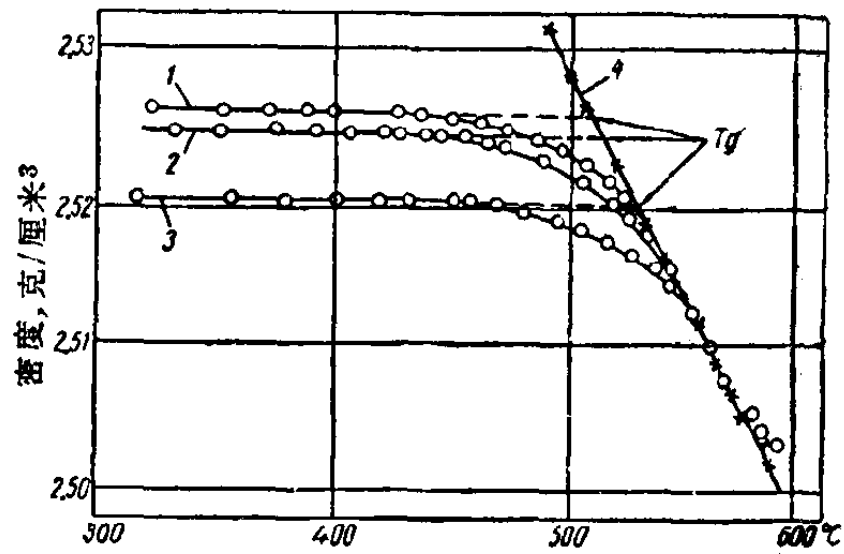


图 3 不同冷却速度时硼硅酸盐玻璃的密度随温度变化的关系〔6〕

1 — 1度/分钟; 2 — 1.9度/分钟; 3 — 9.9度/分钟; 4 — 平衡密度曲线

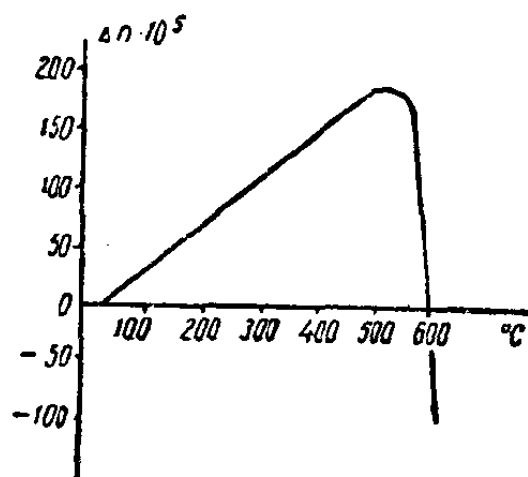


图 4 光学玻璃的折射率随温度变化的关系，根据 A.A. 列别捷夫的资料（取 20°C 时玻璃的折射率为 0 点）

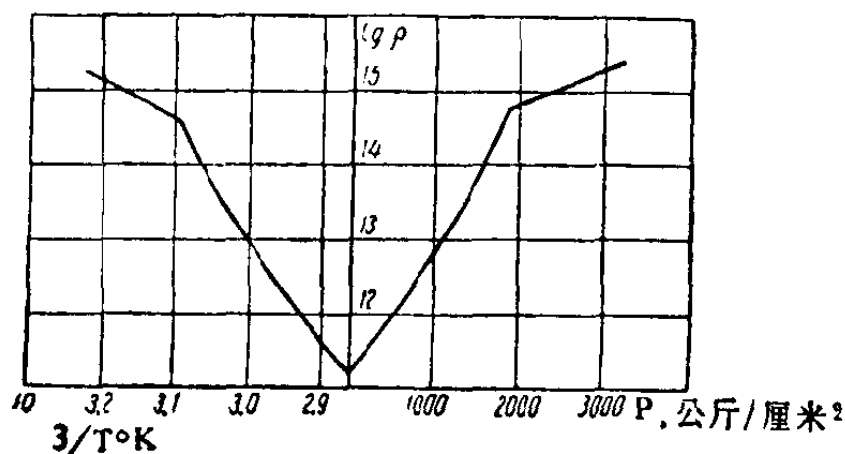


图 5 酚醛树脂的电阻率对数与压力和温度的倒数的关系，根据施什金（Шишкин）的资料〔8〕（弯折点相应于玻璃化温度）

2. 玻璃化理论

塔曼（Tammann）〔1〕把玻璃化看作是液体的极度过冷，过冷的结果，粘度大大增加，以致无定形物质具有固体的性质。

力学玻璃化理论，通常称为松弛理论，是由 A. П. 阿列克山特罗夫（Александров）和 Ю. С. 拉祖尔金（Лазуркин）

[10], В.А.卡尔金 (Каргин) 和 Г.Л. 斯洛尼姆斯基 (Слонимский) [11], 本书作者 [12] 等研究发展的, 这一理論主要是对于高弹性材料 (生胶, 橡胶) 具有实际意义。

根据这一理論, 当变形期或靜力作用時間与质点在热运动的作用下重新排列的时间相符时, 发生力学玻璃化。因此, 玻璃化溫度决定于力学作用的頻率和時間。在低溫时, 质点重新排列的时间非常长, 以致在外力作用期間实际上质点不发生任何位移 (除弹性位移之外), 材料的行为和固体一样。

降低溫度 (或者增加压力), 或者增加变形頻率和减少外力作用的时间, 可以使液体轉变为固体的力学状态。根据考恩费特 (Корнфельд) 和雷夫金 (Рывкин) 的实驗 [13], 在短時間的力学作用下, 甚至水流也經受象玻璃那样的脆性破坏。这說明在低粘性液体中甚至在高于結晶溫度时也可观察到力学玻璃化。因此說, 力学玻璃化与結構玻璃化相反, 和液体結構的固定没有关系。

結構玻璃化最值得注意, 因为在硅酸盐玻璃工艺中起重要作用的是退火时制品結構的稳定过程, 以及硅酸盐玻璃的性质与其結構和先前热处理条件 (热經歷) 的关系。

目前, 沒有一个統一的、被公认的結構玻璃化理論。关于玻璃化的現有概念可以归納为两个主要方向: 物理学方向和物理化学方向。

許多研究者 [2, 4, 14~16] 在发展玻璃化的物理学理論时, 从平衡結構作为无定形物质中的近程有序这种概念出发。按照这一理論, 結構玻璃化的本质是在于溫度降低时液体的結構冻结 (固定), 其原因是实际上在低溫时达不到近程有序中的平衡。这一理論解释了硅酸盐玻璃物理性质与溫

度的相依关系。下面举几个例子来谈。

玻璃在固态时（见图 2 和 3）的热膨胀，仅仅是由于质点非线性振动强度增加而产生的，因为物质的结构不变。但在液态时（高于玻璃化温度），物质加热体积膨胀的原因除上述之外，还由于结构改变，改变的特征为质点的排列密度越来越小。因此，物质在液态时的膨胀系数比在玻璃态时大。

从根据 O. К. 包特文金 (Ботвинкин) 的资料 [17] 列举的玻璃热容与温度的相依关系 (图 6) 中可见，物质由玻璃态

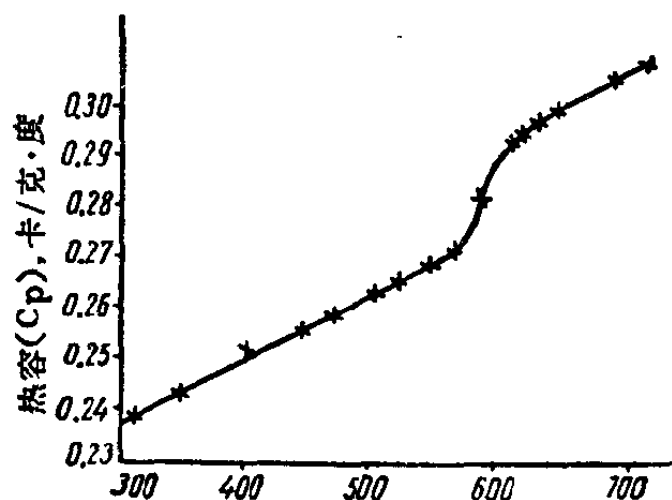


图 6 硅酸盐玻璃的热容与温度的相依关系，根据包特文金的资料

转变为液态时，热容几乎是突然增加的。在低于玻璃化的温度加热玻璃时，玻璃吸收的热只用于增加质点的振动强度。在高于玻璃化的温度加热物质时，物质由低温致密结构转变为高温疏松结构而位能增加，这也消耗另一部分

热。

硅酸盐玻璃物理性质变化的另一个例子是由 A. 文特-克莱恩 (Winter-Klein) [18] 研究提出的粘度与温度的相依关系 (图 7)。在高于玻璃化的温度时，粘度随温度升高的变化比在较低温度区中剧烈：低于 T_g 时粘度按指数规律变化，高于 T_g 在液态时则按较复杂的规律变化。其原因为：玻璃态的结构不变化，因此决定热运动时质点重新排列的分子能垒，在温度升高时不发生重大的变化。质点的活动性随

着溫度的升高而增加，主要是由于其动能增加的緣故。在液态中，能垒随着溫度的升高由于結構发生变化而大大减小，这导致质点活动性的进一步增加（《合作》效应）。結構玻璃化理論在伏尔肯什坦（Волькенштейн）和普季津（Птицын）的著作[19]中得到了进一步的发展。

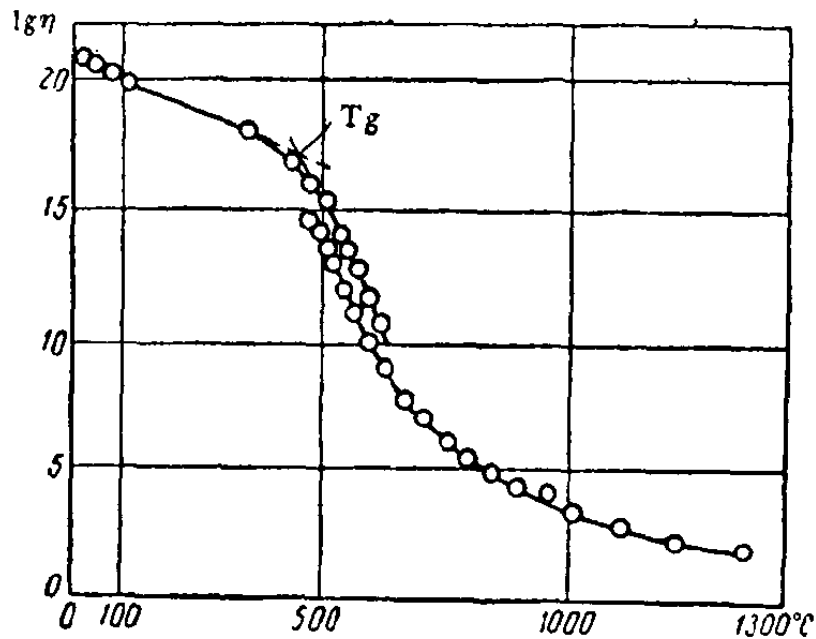


图 7 硅酸盐玻璃的粘度与溫度的相依关系，根据文特-克萊恩的資料（粘度以泊为单位）

玻璃化的物理学理論也称之为动力学理論，因为已經精确地确定，結構化是动力学过程，而不是热力学过程。但是，这一理論不能說明硅酸盐玻璃中产生的所有过程，因为玻璃与簡單的液体不同，其化学組成复杂。

如果說第一个理論反映了硅酸盐玻璃的玻璃化过程的物理学实质，則第二个理論（通常称为聚集理論）反映了这一过程的物理化学实质。

聚集理論是由一些研究者[2, 17, 20]提出的。根据这些理論，硅酸盐熔融体的結構在冷却过程中发生变化，是由

于生成了分子聚集体或絡合物，这些聚集体或絡合物的发展程度决定于溫度。

由此可見，这些理論是以物质結構变化的物理化学过程为基础的。因此，聚集理論更确切地应称为結構化理論。

聚集理論也說明了硅酸盐玻璃由固态轉变为液态时物理性质的变化。

3. 玻璃的結構^①

关于玻璃是高粘度的复杂熔融体的概念是由 Л. И. 門捷列夫提出的。按照門捷列夫的說法，硅酸盐玻璃这种熔合物，是一种不定的化合物，和可变組成的合金一样。

目前，不再把玻璃看作是簡單过冷固化的液体。关于玻璃結構的近代概念是以精确确定的事实为基础的，这些事实証明：当外因参数变化时，液体或熔融体中发生使其結構連續变化的过程。

根据对这些过程本质的不同观点，提出了关于玻璃結構的各种不同假說。其中主要的如下：

a) 晶子假說——根据这一假說，在冷却过程中，形成构成玻璃主体的晶子；

б) 近程有序假說——根据这一假說，在冷却过程中玻璃的平衡結構发生变化，此平衡結構的特征为低溫时較致密和排列秩序較强的无定形結構；

в) 聚集假說——根据这一假說，在冷却过程中产生結構化的可逆反应，这些反应使化学結構发生变化，即生成分子

① 这一节中对玻璃結構的說明极为扼要，只是为了理解玻璃化过程以及玻璃的物理性质同結構的关系。許多书籍对于玻璃結構的各种不同观点有較詳細的介紹[2, 17, 29, 30, 38, 39]。

絡合物、鏈、網絡等。

除此之外，還提出了另外一些假說：網絡假說（根據扎哈里阿生（Zachariasen）的研究〔31〕），鏈狀、層狀和空間假說（根據塔拉索夫（Тарасов）和史蒂凡爾（Stevens）的研究〔32, 33〕），離子配位假說（根據阿本（Аппен）的研究〔34〕）。這些假說對玻璃結構的說明不考慮其冷卻過程，而完全從化學的結構概念出發。

有關硅酸鹽玻璃結構的各種近代觀點有這樣一個特征：關於其結構的各種不同概念只反映這一複雜問題的某一個方面。對各種假說及用結構方法和研究與結構有關的物理性質的方法所得的數據作分析後，可以歸納出下列基本原則：

1) 玻璃不是晶體材料，而是一種過冷的固化液體，而且液體中在開始玻璃化之前，在冷卻過程中結構發生連續漸次變化。

2) 硅酸鹽玻璃是複雜的多元組成。這決定了其中存在有各種類型的鍵。其中主要的是硅氧鍵和不同離子性不同強度的離子鍵，在某些微分層的情況下也形成低共熔物，結果就出現硅酸鹽玻璃的微多相性^①。

玻璃的多元性導致形成複雜的結構，其特點為存在各種類型的骨架，同時也導致表現不同的微多相性，其程度決定於液態低共熔物^②中的微分層和玻璃經受過的热處理條件。除此之外，在微區中存在離子和原子排列的近程有序。

① 所謂微多相性，就是指玻璃中存在有與分子尺寸可比的微區，其化學組成和結構互不相同。格列賓希科夫（Гребеншиков）院士〔21〕和波拉依-柯希茨（Порай-Кошиц）〔44, 45〕詳細地研究了硅酸鹽玻璃的微多相性。

② 根據文獻〔22〕中的概念，液態低共熔物中不發生完全的混合，結果就形成各組分濃度不同的微區。