

玻璃的 退火 和 钢化

[美] 亚历克西斯 G·平卡斯 编
托 马 斯 R·霍 姆 斯

张 玉 智 唐 炳 文 蒋 爱 生 译

田 维 良 蒋 文 达 校

玻璃的退火和钢化

〔美〕 亚历克西斯G·平卡斯 编
托 马 斯 R·霍 姆 斯

张玉智 唐炳文 蒋爱生 译

田维良 蒋文达 校

中国建筑工业出版社

本书译自被西方玻璃工业界誉为玻璃退火技术的经典著作《Annealing and Strengthening in The Glass Industry》一书。书中主要介绍了平板玻璃、瓶罐玻璃、电子用玻壳等玻璃制品的退火原理、退火设备、各种退火方法，详细叙述了玻璃应力、应变的控制、测量和确定的方法、仪表等，介绍了玻璃钢化的理论和方法。

本书内容翔实，理论与实践紧密结合，对科研和生产很有实用价值，可供从事玻璃专业的技术人员、有关院校师生阅读。

ANNEALING AND STRENGTHENING IN THE GLASS INDUSTRY

Alexis G. Pincus Thomas R. Holmes
Books for Industry and The Glass Industry 1977

玻璃的退火和钢化

张玉智 唐炳文 蒋爱生 译
田维良 蒋文达 校

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷（北京阜外南礼士路）

开本：787×1092毫米 1/16印张：26³/₄，字数：651 千字

1989年2月第一版 1989年2月第一次印刷

印数：1— 2,115册 定价：23.65元

ISBN 7—112—00144—7/TU·97

统一书号：15040·5456

译者的话

亚历克西斯G·平卡斯和托马斯R·霍姆斯编辑的《玻璃的退火和钢化》一书，编入了64篇文章，对玻璃退火原理、退火实践、退火设备、应力测量和玻璃钢化等几个方面作了详细阐述，基本上反映了玻璃退火和钢化技术的进展。其中，不少文章是本世纪二、三十年代发表的，但对迄今的生产和科研仍有很好的参考价值，不失为经典之作。对于控制和确定玻璃应变、应力的偏光测定方法，书中作了详细介绍。本书还列出了许多有争议的观点，这对进一步认识玻璃的退火和钢化大有裨益。

为缩小篇幅，译本中删去了原书第三章作为一个发展中的问题、第四章退火之谜、第八章玻璃的二次退火和第九章玻璃制品退火的原理与实践等四章。为使本书对读者有更好的参考价值，译者从近年来国外发表的有关文章中选取四篇，分别作为本书的第十一、五十六、五十七和五十八章。

本书题材广泛，我们虽做了很大努力，但限于专业知识和外文水平，译文中不妥之处甚至错误在所难免，衷心希望读者批评指正。

在翻译本书的过程中，得到了张伟、高素芬等同志的支持和帮助，译者谨在此表示衷心感谢。

一九八七年六月

编者的话

无论在熔化和成型之后的初始阶段,还是在随后为二次加工而进行的任何再加热,为消除有害的应变和应力而进行的退火是玻璃制品生产中的一个重要环节。使所有外露表面处于压应力状态的精密反退火技术也已广泛应用于实践,并因安全法律的要求,现已在工业上得到迅速的发展。用各种方法对玻璃表面进行化学钢化处理也已用于工业生产。

为了有效地进行退火或钢化,在退火或钢化过程中必须掌握控制玻璃性质的科学原理,掌握冷却和加热控制设备,掌握测量应力分布和大小的仪器。

《玻璃工业》杂志自创刊以来就不断刊登这方面的专题。本书再版了64篇这方面的文章,并转载了华盛顿卡内基学院地球物理实验室L.H.Adams和E.D.Williamson于1920年发表的不朽著作。这篇著作总结了他们在第一次世界大战期间进行的关于玻璃制品退火的基本原理的研究工作。确切地说,这篇文章一直是一部经典。我们相信,把这篇专著从历史档案中提取出来,将有利于传播其全部内容和迄今仍无与伦比的教导。

本书将再版的文章分成七个部分:

I 退火原理

II 退火实践

III 玻璃制品退火设备

VI 应力测量

V 偏振测量设备

IV 玻璃制品的热钢化

VII 玻璃制品的化学钢化

本书还在附录中登载了一些文章的摘要,也值得一读。

本书专门汇编了参考文献目录,所加的引言对编辑意图作了解释。

富兰克林学院及其期刊编辑部同意我们再版Adams和Williamson的专著,Sharon Di Giovanni参与了本书的参考文献目录的编辑工作,为此,我们谨表谢意。

《玻璃工业》技术编辑

亚历克西斯G·平卡斯

目 录

绪言.....	(1)
第一部分 退火原理	(5)
第一章 ADAMS和WILLIAMSON之前的退火.....	(5)
第二章 玻璃的退火.....	(7)
第三章 玻璃的热膨胀和退火温度.....	(47)
第四章 玻璃退火的基本原理.....	(51)
第五章 玻璃的应变与转变范围.....	(57)
第二部分 退火实践	(84)
第六章 玻璃制品的退火.....	(84)
第七章 容器和空心制品热处理的实际问题	(94)
第八章 平板玻璃的退火	(99)
第九章 对“平板玻璃的退火”一文的评述.....	(120)
第十章 解决容器玻璃快速退火的实际方法.....	(123)
第十一章 平板玻璃最佳退火制度.....	(129)
第三部分 玻璃制品退火设备	(136)
第十二章 电加热玻璃退火窑.....	(136)
第十三章 退火窑.....	(139)
第十四章 原始加热退火窑.....	(142)
第十五章 用电加热退火窑退火玻璃.....	(146)
第十六章 玻璃退火电加热的应用.....	(149)
第十七章 Hartford—Empire退火窑.....	(153)
第十八章 全自动无燃料退火装置.....	(158)
第十九章 单元退火窑的进展.....	(162)
第二十章 一种独特的退火窑.....	(166)
第二十一章 玻璃的电加热退火.....	(170)
第二十二章 新的Dixon全电加热退火窑.....	(174)
第二十三章 电加热玻璃退火窑.....	(177)
第二十四章 玻璃退火发展的20年.....	(182)
第二十五章 煤气加热的退火窑选择和操作.....	(186)
第二十六章 玻璃工业上的电加热退火和辅助加热.....	(192)
第二十七章 无应变的电子管芯柱.....	(205)
第二十八章 电加热退火窑内强制气流循环.....	(207)
第二十九章 采用辐射热的玻璃容器的退火.....	(209)
第三十章 高温退火对退火窑网带合金的影响.....	(212)
第三十一章 退火窑内制品温度的测定方法.....	(215)

第三十二章	节能退火窑	(219)
第三十三章	节能的设计思想是理想的退火窑的先决条件	(223)
第三十四章	降低电能和燃料费用的退火窑的设计	(227)
第三十五章	FOSTER FORBES玻璃公司的节能退火窑	(233)
第四部分	应变的测量	(237)
第三十六章	偏光显微镜在工厂控制中的应用	(237)
第三十七章	玻璃中的永久张应力	(240)
第三十八章	玻璃工厂的必备设备——偏振仪	(245)
第三十九章	玻璃的应变和应力的分析	(252)
第四十章	偏振仪内颜色的含义	(283)
第五部分	偏振测定仪器	(287)
第四十一章	测定玻璃退火温度的维门TWYMAN装置	(287)
第四十二章	新型偏振仪	(290)
第四十三章	测定应变的偏振仪	(292)
第四十四章	高温下玻璃应变的研究	(294)
第四十五章	偏振仪用的浸没槽	(297)
第四十六章	检验反射镜部件的钢化玻璃的一种改进方法	(300)
第四十七章	玻璃容器的偏振仪检验	(302)
第六部分	玻璃器皿的热钢化	(305)
第四十八章	“SECURIT”平板玻璃	(305)
第四十九章	钢化玻璃	(310)
第五十章	抗冲击安全玻璃	(311)
第五十一章	玻璃钢化的基本原理	(320)
第五十二章	平板玻璃热处理中的实际问题	(325)
第五十三章	钢化玻璃应力释放速度的理论	(329)
第五十四章	玻璃钢化的改进	(331)
第五十五章	旋转式玻璃钢化炉	(335)
第五十六章	摆动式玻璃钢化法	(338)
第五十七章	玻璃的弯曲和钢化	(340)
第五十八章	有关玻璃钢化的一些原理	(345)
第七部分	玻璃器皿的化学钢化	(357)
第五十九章	玻璃表面脱碱对玻璃强度的影响	(357)
第六十章	用放射性钠测定玻璃表面的脱碱率	(365)
第六十一章	玻璃的机械强度在表面预加压应力以提高物体强度的可能性	(369)
第六十二章	玻璃的强度和玻璃的增强	(373)
第六十三章	用离子交换法增强玻璃	(393)
第六十四章	声化法增强窗玻璃	(401)
附录	一些重要论文文摘	(405)

绪 言

玻璃制品从一适当的温度开始控制冷却，以防止或消除有害应力的过程，定义为玻璃制品的退火。迄今，在工业生产上，玻璃制品已经用热钢化或化学钢化的方法得以增强。这些钢化方法可使制品表面处于压应力，而其内部则处于平衡的张应力。

应当认识到，退火只是在玻璃最初的熔化和成型之后可能遇到多种形式的热处理中的一种。它的作用除消除应力外，还包括：在密度和分相方面的结构变化、表面状态改善、再次成型的再加热以及避免炸裂等。表1汇总了这些作用，指出了理想控制的作用与偶然现象之间的区别。

然而，本书的范围一般仅限于控制应力分布方面的处理。尽管本书再版的文章所涉及的不止一个方面，但我们把它们分成如下几个部分：退火原理、退火实践、退火设备、热钢化、化学钢化和应力测量。

玻璃制品热处理的作用

1——应力和应变的消除——“退火”

A——减少不需要的残余应力

B——控制应力的分布

理想的分布而不是偶然的分布

2——施加永久应力——“热钢化”

3——玻璃结构的变化

A——密实化

也可称为“精密退火”或“致密化”

I——达到最大密度

II——达到均化密度

对密度变化敏感的特性（例如折射率）随时间的变化而达到稳定

B——分相

人为的或偶然的

I——玻璃中的玻璃

术语：不溶混性、熔析（偏析）、亚固线、旋节线、核化和生长

a——偶然的

b——人为的

例：浸析玻璃（能否经后浸析热处理而凝聚）；某些乳化类型；早先的“微晶化”

II——玻璃中的胶体——“加热乳浊”例：金宝石、钢宝石……；硫化镉琥珀、硒宝石

III——玻璃中的晶体

a——作为次相

例：为工艺或装饰效果而乳化：金星玻璃；结晶釉

b——作为主相——“微晶玻璃”

IV——玻璃中的气体

例：泡沫玻璃；气体乳浊化

4——表面改性

A——火抛光

B——脱碱——用各种方法

C——用离子交换法或填充法引入第二种碱金属——“化学钢化”

D——只在表面上进行适当的析晶

E——在热端或在二次作业时在玻璃上涂层。可以是玻璃状的（“镀层”）、氧化物（锡、钛……）、金属的或有机的

5——同时避免产生各种缺陷

炸裂、破碎、翘曲、表面带痕、模糊……；不需要的析晶（失透）、不透明、气泡（再沸腾）

消除应力的退火

退火可认为是在成型之后的再加热，目的是使玻璃制品各部分上都恢复均匀的温度。至今一直在努力使玻璃液熔化达到化学均匀的程度，并在均一的温度下成形。但成形时温度的不均匀性几乎是不可避免的。除了某些横截面相当薄的制品以外，一般玻璃制品成形后，在自然冷却到室温的条件下都会产生有害的应力。而退火却有这样的功能：能校正这些温度的不均匀性；消除已经产生的永久应变；避免变形或产生其他缺陷，最后在冷却到室温时不会产生炸裂，也不会产生新的有害应变。

在Adams和Williamson之前，有成就的玻璃生产者对退火的条件只有感性认识。Adams和Williamson的成功在于，他们的原理是建立在可靠的和定量的基础之上的，这些原理不仅适用于光学玻璃的生产，而且也有助于大量的玻璃制品的制造。在Adams和Williamson之后，关于他们的原理是否适用于各种形状、各种尺寸和各种成分的玻璃制品，曾有过数十年的争论。某些讨论曾刊登在《玻璃工业》杂志上，本书予以转载。

我们原先打算在第一章内引用一些有代表性的文献，用以表示在Adams和Williamson之前人们对退火原理的认识情况。遗憾的是，在第一次世界大战前，关于玻璃生产方面的英文版书籍很少，而且除了关于工厂实践的几个简短段落之外，很少谈到退火问题。即使是Hovestadt所著的权威而详尽的《耶那光学玻璃》，对Schott提出的光学玻璃退火的改进的论述也不到两页。那么，当时能达到很好的退火是靠直觉的启示（切一切，试一试），还是靠对退火原理的独特理解？这要我们自己去想象了。

结果我们只好引用Biser 1899年为玻璃制造者所著的专题论文。参照他对退火过程较好的论述，可使我们了解退火技术的发展情况。

均化结构的精密退火

在转变温度范围内，长时间的热处理可使玻璃中的原子达到最致密的程度。这种最致密的结构排列可认为是接近“结构的均匀性”，相似于在熔化中达到化学的均匀性，在一般退火中可达到机械的均匀性和光学的均质性。

由于精密退火需要很长时间（长达四周），其应用只限于最高级的光学玻璃和其他一些工艺品。如此看来，与此有关的研究并不适合于工业退火。另外，第七章的作者Naudin和第十二章的作者Daragan认为，在双折射偏振光中产生应变的主要原因是制品中密度的变化，而不是Adams和Williamson认为的温度变化。

总之，玻璃的结构变化仍然吸引许多基础理论的研究者进行玻璃结构的研究。本书参考文献的第一部分包括了许多这方面的新资料。

退火窑

当玻璃制品尚在灼热时，用砂子或其他粒状材料包覆，就能进行退火。或者只将玻璃制品封在箱或罐中，在黑体的条件下进行冷却，利用热玻璃中蓄存的热量进行某种程度的退火，有时也能达到不产生炸裂的冷却目的。早期所进行有控制退火的尝试是采用间歇式退火窑。刚刚形成的玻璃制品在热态下送入预热的窑内，在装满后或一天结束时，切断热源，窑和窑内制品进行自然冷却。有时，这种退火装置是对玻璃熔化或再加热的余热窑上的一个部分。

间歇式退火窑现在仍应用于小规模的生产，如灯泡生产。由于玻璃制品产量的增加，必须在大规模的生产条件下进行退火，因而，连续式退火窑几乎得到普遍应用。所有的退

火窑都要求有如下构成：（1）热源；（2）容纳热量的容器或外壳；（3）容纳制品的装置；（4）对温度和气流等变量进行指示、有选择地记录和控制的设备。

由于玻璃工业的特点，在经济、空间和时间上都受到严格的限制。在这种情况下，退火窑设计者在吸收和采用退火原理方面以及在选择和综合多种因素去完成这些功能和温度-时间循环方面，显示出了工程技术人员通常所具有的创造性和灵活性。热源已经从玻璃制品本身、适当的燃气或燃油发展到电阻加热。在目前燃料和电能短缺的情况下，尽管需要增加投资，也不得不采用可靠的二次能源。制品直接暴露于燃烧的气体，或者由马弗道或辐射管间接加热。至于加热和对流，以何种加热方式更能有效地将热量传给玻璃，现在还有许多争论。

热容器有从砖结构到钢板墙等不同结构，所采用的保温材料的用量也随能源价格而改变。在退火窑的横向和垂直方向使温度达到均匀分布方面，人们已显示出创造性。在为改变制品的尺寸、形状、厚度和成分而进行的调节方面，亦显示出了独创性。

玻璃制品的容器或支撑设备有：箱、轨道、托架、联锁盘、辊道和网带。所有这些部件都是金属的，但随温度和产量的提高，已在考虑采用特殊耐热合金。

控制仪器的数量不断增加，精度也越来越提高。这一方面降低了成本和管理费，得到更好的控制和均匀的条件，另一方面也节约了资金。

所有这些设计和操作方案在《玻璃工业》1920~21年出版的各期中都发表过。本书再版了24篇退火窑方面的文章。尽管有些累赘和重复，但我们觉得，读者会从这些观点的各个侧面受益。根据本书的参考文献目录，读者可找到其他资料发表的这方面文章。

钢 化

热钢化可以认为是反向退火或“反退火”。这种方法不是力求制品的各部分达到均匀的温度分布，而是从尽可能接近变形的温度急剧冷却下来，使骤冷表面与内部之间产生温度梯度，并在适宜操作的条件下，使表面到内部之间的应力达到预期的不均匀分布。

尽管这种钢化玻璃的方法从1875年就已取得专利，并且在此以前约200年Rupert亲王已将其“点滴”献给了英格兰，但仍有许多失败了的实业家为掌握这种方法进行了斗争。直至二十世纪三十年代这种方法才被广泛掌握而应用于平板玻璃、防护眼镜、餐具和其他大量生产的制品。由于有了消费安全法律，目前这种技术已经迅速发展起来。

本书再版的一些文献描述了这些原理和某些实际经验。

化学钢化是使固体玻璃表面薄层产生成分的变化。其生产方法是将玻璃制品在有电场和超声波或无电场和超声波的条件下，浸入溶盐内，用热膨胀系数较低的玻璃“包覆”，用加热吸收、酸处理或其他方法使玻璃表面脱碱或用其他一些由发明者的想象所规定的方法。从Weyl教授的建议到康宁的离子交换法，这种工艺的进展贯穿在第Ⅶ部分的各章中。除了参考文献目录第Ⅶ部分广泛地引用了一些文章以外，还补充了用有机材料涂覆薄层来增强玻璃制品的第Ⅷ部分。

应力的测量

幸亏由于认识和掌握了退火的操作，玻璃的透明性和光弹性现象才简化了对应变和它的分布的检验及定量分析。进行较简单的计算就能将上述这些因素转化为应力性质和强度的定量测算。本书再版的文章详细地阐述了用偏光方法分析应变和应力的原理，还介绍了工厂控制和特种用途所采用的偏光仪及其使用方法。

近年来测试设备的发展已经进一步提高了确定钢化玻璃内部应力的能力（参考Acl-ogul、Anseven或参考文献中其他作者的有关文章）。

附 录

在附录中选登了一些文章的摘要，作为各章内容的补充。

本书编写的参考文献目录是指导读者查阅普通退火、精密退火、应力测量和钢化方面的许多过去的和现代的报道。参考文献目录所加的引言对汇编内容作了解释和概述。

第一部分 退火原理

第一章 ADAMS和WILLIAMSON之前的退火

Benjamin F. Biser

玻璃退火原理——玻璃和玻璃制造原理①

当我们讲到目前玻璃只有通过退火才能获得可靠的强度和耐用性的时候，我们有必要讲一讲退火这一题目的来龙去脉。

退火过程是玻璃工业的一个特有的工艺过程，尽管极为重要，以往却偏偏对这一过程毫无所知。看来，玻璃制造者总是满足于那些代代相传的原始方法，在节约燃料方面也可能有些改进，但没有致力于明显改进玻璃的退火过程。在通用结构和设备方面有些改进的同时，在退火过程方面也有些进步，但所有这些改进都是为了适应工厂增产的需要，很遗憾，并没有重视正确的退火假说和退火原理的应用。燃料的改进，热量产生和控制设备的改进，结构材料的进展以及现代生产方法的经济效益，既然已在其他工业生产上显露头脚，也必将促进玻璃制造者摆脱模仿的老路，努力改进自己的生产方法，以满足现代生产的需要。

退火就是将一种物质（如玻璃）经加热，然后逐渐冷却。目前只有两种成功的退火方法：一种是玻璃受热后逐渐离开热区；另一种是让热源慢慢熄灭。通常前一种方法适用于“退火窑”，后一种方法适用于“热处理炉”。

从科学的观点看，一种物质受热时会在分子之间产生一种排斥力。这一假说可能是对玻璃加热后冷却时产生的各种现象的最好解释。这一假说假定物体的天然孔隙大小因膨胀而加大，加热产生的力会使所有物体膨胀，最后会改变其聚集的条件，如果持续足够的时间，则物体就会逐渐产生变化，从固态变为液态，再从液态变为气态。因此，如果说分子之间的孔隙增大会使玻璃液化，那么完全可以假定，逐渐减小这些孔隙会使玻璃产生不同程度的粘性、塑性和固性。但在玻璃急速冷却时，外壁急剧硬化，里面的分子因附着在固化的外壳上而使内部孔隙得不到聚合和减小。这种条件上的差异，因玻璃的导热性不好而变得更加严重。在这种条件下，因外壁很坚固，玻璃不致于破裂。但外壁的坚固性一旦减弱，玻璃自然就会破裂。急剧冷却的玻璃通常都是这样。但是，如果让玻璃慢慢冷却，则分子就会逐渐聚合，整个物体的孔隙就会规则而均匀地变密和缩小，物体获得规则而可靠的强度。

实际上，玻璃制品在制造和加工的过程中，各部分的冷却和收缩总是不一样的，最薄部分冷却得最快，外壁因暴露于空气中与“块”、“板”、模子或工具接触，比内部冷却和

收缩得快一些。这就产生了结构上的层次。这种结构上的缺陷是由于冷却过程中分子自我调整所出现的不规则运动而引起的，而分子的这种运动取决于温度下降的速度和冷却作用的程度。现在退火的明显目的就是要避免分子的这种不规则的调整和效应，其方法是将制品二次加热到分子能够通过膨胀而聚合的温度，然后慢慢冷却，让制品收缩，使分子从里到外自动调整到一致的程度，避免产生分子应变。这样就完全改变了原来的冷却过程。

虽然退火极为重要，本身又是一个独特的过程，但是退火并不能去除玻璃生产中的各种缺陷。如果玻璃在进入退火过程之前冷却得过快，其结构已严重地分层，再用退火的方法消除缺陷已无济于事了。由此我们可以很容易地做出这样的假设：玻璃受退火过程的影响越快，退火时保存的热量越多，退火的效果就越好。在不同的退火方法用于一个共同的目的的时候，甚至用于共同的生产线上的时候，效果是不完全一样的，有的好些，有的就差些。

在全部退火中最重要的是保持均匀性和规则性，这是整个退火过程的关键。热、热源、热的均匀分布和保持，不管退火方法如何，都是退火过程的主要特征。至于退火设备，由于需要很长篇幅才能说清各种原始的和现代的结构，而且这些设备都安装在可以说是很普通的生产线上，所以也和退火方法一样，我们就不准备论述了。

总之，我们说玻璃只有通过均匀的退火才能具有可靠的强度和耐用性。在这方面存在着各种因素，诸如热、热的均匀保持与分布、设备和方法的经济性以及成功的操纵机构等，都给先进的玻璃制造者为发展现代更有效的退火方法提供了许多极好的机会。

第二章 玻璃的退火

L. H. Adams E. D. Williamson (1920)

序 言

退火的定义——众所周知，快速冷却的玻璃，因冷却产生应力而处于不稳定的状态。这样的玻璃称为“应变玻璃”。如果应变过大，玻璃就会在使用时，或在受冷受热时破裂，甚至炸裂成碎片。但是，如果这种应变玻璃加热到甚高的温度，然后慢慢冷却，那么，玻璃中的大部分内应力就会消失。这种消除或减小玻璃中应变的过程，就叫做退火。应当说明一下，这里并不是单纯地借用其他变化过程常用的退火一词。一种金属，如银，在拉延、锤打或用其他方法加工时，会产生物理变化，获得较高的硬度，但这种较高的硬度在受热时，又会失掉。这就叫退了火。“退火”一词还用于表示钢这种复杂混合物在加热到一定温度时产生的物理的和化学的变化。但是，本文所采用的退火一词，只与内应力的消除有关，这种退火过程与上述其他物理过程毫无相关之处。

玻璃退火的理由——消除或防止过大的应变，是玻璃制造者遇到的许多难题之一。如果玻璃的退火进行得不好，会在通常的冷却过程中因炸裂而产生大量损失；即使玻璃完全冷却下来而没有炸裂，也有可能在以后某一使用时刻产生讨厌的炸裂。因此，适当而有效地退火是任一种玻璃生产不可缺少的一个组成部分，而对光学玻璃就更加重要。

如果说玻璃制品，如平板磨光玻璃、窗玻璃、玻璃瓶、化学玻璃和刻花玻璃需要消除过大的应变，那么光学玻璃就更加需要完善的退火过程。光学玻璃的应变，即使不考虑炸裂损失，也是必须加以避免的，因为应变能使透镜和棱镜的表面翘曲或变形^[1]，损害光学质量。

缺乏退火资料——“退火”这个课题引起我们的重视，首先是在1917年，当时要求地球物理实验室研究出光学玻璃生产各个过程的操作方法。当年年初在这个国家对光学玻璃的生产技术了解得很少。虽然大多数主要玻璃的成分是有的^[2]，熔化技术在个别地方也有些进步，但总的来讲已知的论据是很少的。至于光学玻璃或其他种玻璃的退火，则更是缺乏情报资料。O. Schott^[3]于1891年测定了某些玻璃在24小时内应力能确实减小的最低温度，后来，Zschimmer和Schulz^[4]研究了玻璃从各种温度急剧冷却时产生的应力值。但在1917年以前出版的所有文献，实际上都没有谈到玻璃合理退火制度赖以依据的原理。因此，当大量的军用光学玻璃面临退火难题的时候，首先就需要在工厂和实验室对退火过程进行系统的研究，对各种因素、如最佳退火温度、容许冷却速度以及应变与温度梯度之间的关系进行定量测定。地球物理实验室的某些科学工作者参加了退火试验工作。G. W. Morey和F. E. Wright在Bausch和Lomb光学公司的工厂、W. P. White在地球物理实验室、H. S. Roberts、L. H. Adams和E. D. Williamson在匹兹堡平板玻璃公司珈里略工厂以及L. H. Adams和E. D. Williamson在地球物理实验室，分别完成了研究工作。他们的研究成果用于光学玻璃工厂大规模的退火^[5]取得了圆满的成功。

地球物理实验室以前出版的文献中已经报导过与退火问题有关的某些辅助性问题^[6]，而现在尚须解释退火过程，并将前期的一些研究成果相互联系起来。

应变的产生与消除——在阐述为确定适当的玻璃退火过程所采用的方法以前，最好从总的方面先讨论一下内应力的产生与消除的问题^[7]。玻璃是非晶体材料，在常温下也和典型的固体一样，是坚硬而有刚性的。但在加热时，随温度升高而逐渐软化，变成粘液，最后变成稀薄的液体。冷却时发生逆向反应，玻璃从稀薄的液体连续地变成刚性的固体。这种单相连续“固化”的温度范围，是过冷液体所特有的，是晶体中从未出现的。

现在假定，有一块玻璃板，最初没有应力，处于较低而均匀的温度下，然后对两个表面即与制品最小尺寸相垂直的两个表面，进行加热。外层因温度较高，膨胀得比内部大，但这种倾向在一定程度上受到内层的抵制，也就是说，玻璃板的表面不会在法向任意膨胀，因而处于纵向压力之下，即处于与玻璃板表面平行的所有方向内的压应力之下。与此同时，最里层受到外层的拉引而处于张应力之中^[8]。另外，纵向应力连续地从表面压应力变为中间的张应力，并在表面以下一定的距离上出现无应力层，即中性区。现在，如果让玻璃板的温度变得完全均匀，恢复到最初的条件，则应力就会随温度梯度的消失而消失。反过来说，如果冷却玻璃，则产生的力与加热时相比，大小相等，方向相反。也就是说，外层产生张应力，中间产生压应力。总之，加热造成的温度梯度在外层产生纵向的压应力，而冷却造成的温度梯度在外层产生纵向的张应力^[9]。同样，如果出于某种原因，在无应力玻璃板中有温度梯度^[10]，那么，消除温度梯度（如将玻璃板的表面保持在恒温下），也会产生应力，它与建立相同温度梯度所产生的应力，大小相等，方向相反。

暂时应变与永久应变——玻璃在不太高的温度下的性质，即在无明显流动而呈弹性体的温度下的性质就介绍到这里。然而在高温下情况就大不相同了。玻璃会流动，应力因内部质点位移而逐渐消失。应力消失的速度与粘度有关，而粘度随温度的升高稳定地下降。因此，如上所述，因加热或冷却在玻璃板内产生的应力，可能不是永久的。的确，在能使玻璃变成稀薄液体的温度下，应力消失得很快，以致无法测出。

上述的应力可称为暂时应力，因为这种应力只有在保持着温度梯度的时候才存在，而当温度梯度消失时，即使在低温下也会消失。现在我们来研究一下玻璃板是如何产生永久应力的。所谓永久应力，就是那种即使没有温度梯度也在玻璃中保留的应力。假定一块普通的玻璃板处于650°C温度下（在此温度下此种玻璃的应力几乎立即消失），并假定玻璃板的表面匀速冷却。以前的文献表明^[11]，在均匀加热或冷却开始后的一段时间内，温度的分布实际上是呈抛物线形的，而且只要温度变化速度不变，温度的分布仍保持不变。我们假定，玻璃板中的温度梯度已达到不变的状态，这时玻璃还是软的，因而不会保留温度梯度而引起暂时应变。这样，在形成温度梯度的时候，玻璃不会产生应力，并且只要匀速冷却，也不会产生任何应力，因为横向温差保持不变。但是，当玻璃表面已达到环境的温度（如室温），则我们说玻璃不再继续冷却了，整个玻璃板的温度最后变均匀。如上所述，消除这种温度梯度会产生与加热时产生的应力相同的应力，因而在外部产生纵向压应力，在中间产生张应力。由这种应力系统引起的应变，因是常见的永久应变，我们称它为普通应变；而当固体开始冷却时产生的应变，称为反向应变。

看来，玻璃板从处于软态的温度冷却到处于硬态的某种温度时，会在较低的温度下产生普通的永久应变。图1示出了玻璃板从高温冷却时产生应变的情况。虚线表示应变，实

线表示在垂直于玻璃板表面的方向上的温度分布。设玻璃板厚 2 厘米，冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

另一方面，如图 2 所示，玻璃在没有温度梯度的情况下，从低于能产生明显软化现象的温度冷却到室温时，不会产生永久应变，玻璃开始冷却时产生的反向应变，恰好与在低温下消除温度梯度而产生的普通应变相平衡。

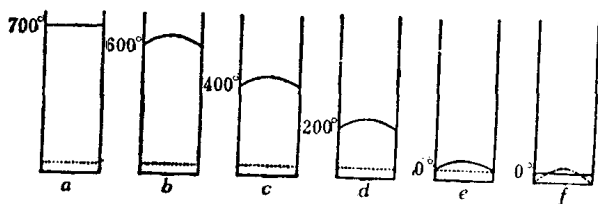


图 1 从相当高的温度匀速冷却的玻璃板在各阶段停止冷却时产生内应变的情况。横座标表示垂直于玻璃板表面的方向上的距离，纵座标表示温度（实线）或应变（虚线）

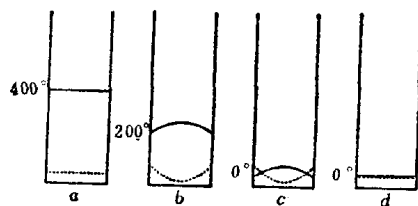


图 2 与图 1 相同，玻璃只是从低于退火温度范围的温度冷却的，在这种情况下不产生永久应变

因此，很明显，在玻璃均匀冷却所造成的内应变方面，我们可以考虑两种极限情况：（1）从较高的温度下冷却，产生永久应变；（2）从较低温度下冷却，不产生永久应变。

玻璃从某一中等温度冷却时，会产生内应变，其数值介于上述两种情况之间。参见图 3，假定玻璃板冷却开始温度为 500°C ，温度均匀，没有应力，也和从前一样，以每分钟 10°C 的速度冷却。这样和上述情况一样，在玻璃板中很快建立抛物线温度梯度，从而产生一定数量的反向应变。

但当温度梯度正在建立时或已经建立之后，一部分反向应变因玻璃具有一定的粘性而消失。因此，当温度梯度最后在室温下消失时，这种反向应变不足以抵消低温下产生的普通应变。余下的部分就是最后观察到的应变（图 3）。

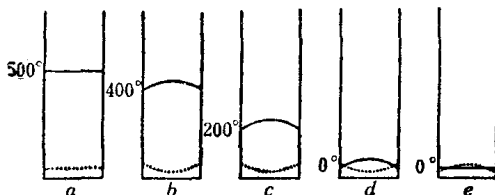


图 3 与图 1 相同，只是玻璃是从退火范围内的温度冷却的。此时虽然产生应变，但比图 1 中的数值小

问题的实质——虽然上述讨论仅限于匀速冷却的特殊情况，但我们仍有一些想法，这就是，上述的解释可以扩展到其他种类型的冷却，而一般地说，玻璃板中保留的应变与冷却初期因玻璃的粘性和损失的反向应变，大小相等，方向相反^[12]。因此，从广义上来讲，光学玻璃和其他玻璃中应变的形成和消除，可以看成是单纯的力学过程，而且回答玻璃退火中大多数问题时，可不必考虑玻璃的颗粒状态和分子性质。玻璃的退火问题可归结为两个部分：（1）测定玻璃板以某种方式加热或冷却时产生的暂时应力；（2）测定各种温度下应力消除速度。第一部分首先包括冷却时玻璃中温度分布的计算，其次包括相应的应力测定。这一部分已在地球物理实验室以前的文献中有过报导^[13]。至于第二部分，我们现在已占有了必要的的数据。并将在下文提供应力消除速度的测量结果，介绍测量方法，讨论这些结果对玻璃退火的意义。

应变消除的测定试验

应变的检查——玻璃体在受到压力时变成双折射，在正交尼科尔棱镜之间偏振光内观察时出现干涉色。首先证明这一点的是 Brewster^[14]。他指出，玻璃体在推力下表现为

光负单轴晶体,其双折射与应力成正比例。为检查和测定玻璃应变而通常采用的方法就是利用这种现象。在实践中,利用反射或尼科尔棱镜而偏振的光,首先通过玻璃,然后通过第2个尼科尔棱镜。在正交尼科尔棱镜之间可以发现,无应力的玻璃呈黑色,而有应力的玻璃出现干涉色,并可根据干涉色推断应力的方向和大小。为了弄清这种现象是如何发生的,让我们假定,如图2-4所示,玻璃体在OY方向受到压力 F 的作用,而光线从OX方向通过玻璃体。在OY和OZ方向振动的光的折射指数 n_y 和 n_z 通常不同于无应力介质中的折射指数 n 。如以前报导的那样^[15],

$$\frac{n_y - n}{n_y} = \frac{F}{E} \left(-2\sigma \frac{p}{v} + \frac{q}{v} \right) \quad (1)$$

和
$$\frac{n_z - n}{n_z} = \frac{F}{E} \left[(1 - \sigma) \frac{p}{v} - \sigma \frac{q}{v} \right] \quad (2)$$

式中 $\frac{p}{v}$ 和 $\frac{q}{v}$ ——光学常数;

E ——杨氏弹性模数;

σ ——泊松比^[16]。

另外,双折射^[17] $n_y - n_z$ 等于常数 B 乘上压力 F 。因此,

$$n_y - n_z = BF \quad (3)$$

式中 $B = \frac{n}{2R} \left(\frac{q}{v} - \frac{p}{v} \right),$

其中 R 为刚性。

表1中列出了我们所研究的玻璃^[18]的 B 值和其他化学和物理常数。膨胀系数 α 和热扩散系数 K 大部分是根据Hovestadt^[19]提供的数据计算的,其他常数取自本文作者以前发表的文献^[20]。

材料被光线穿过的厚度乘上双折射等于光程差 δ ,即:

$$L(n_y - n_z) = L \Delta n = \delta \quad (4)$$

换言之,用标准方法^[21]测定的这一 δ 值与双折射成正比,而按照公式(3),则 δ 玻璃的应力成正比。在玻璃应变的实际测量中,试样放在正交尼科尔棱镜之间,而且为了取得最大的干涉色亮度,试样某一主要方向与偏振光振动方向成 45° 角。在测量光程差时,出现的干涉色可与牛顿比色计^[22]相比较,算出光程差。但是光程差也可以从放置在检偏镜和偏光镜之间的有刻度的石英楔上直接读出来(岩相显微镜采用的那类石英楔)。除某些预测以外,我们采用了第二种方法,但第一种方法对常规的玻璃试验更有用。石英楔上的一个分度相当于10毫微米。可以很容易读到一半的分度,即5毫微米。

光程差的符号也是可以确定的。由于大多数玻璃在有压力的情况下 $n_y - n_z$ 是负的,显然,只要对有应变的玻璃体的任何部分确定了方向 α (较小指数)和 Y (较大指数),我们就会知道,在玻璃体的该部分或者存在与 Y 平行的张应力,或者存在与 α 平行的压力,或者在上述方向内张应力和压力两者都存在。为此,可采用标有 α 和 Y 方向的感光板。对一些铅含量较高的玻璃, $n_y - n_z$ 变小,而在PbO含量大约为74%时会使符号改变。对这种成分的玻璃采用一般的应变测定方法是要失败的,因为有应力和无应力的玻璃在用偏振光观察时都显出同样的现象。但幸运的是,PbO含量达74%的玻璃很少,玻璃的生产厂家和用户很少遇到这种玻璃。