

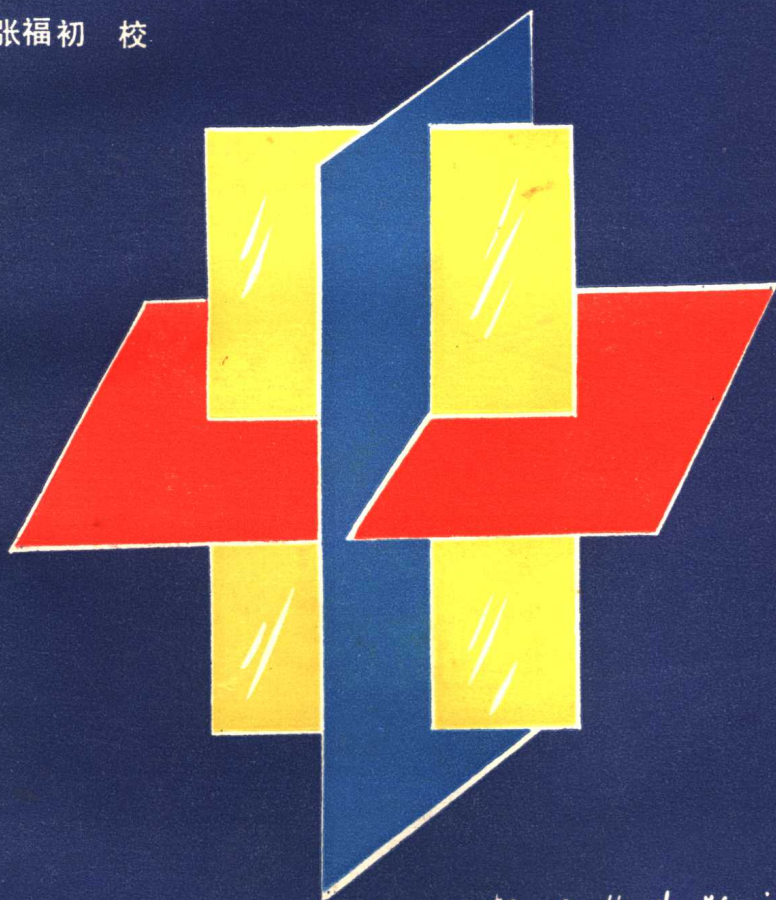
玻璃：科学与技术（第五卷）

玻璃的弹性与强度

[美] D·R·乌尔曼 N·J·克赖多 主编

王西成 梁淑妍 译

张福初 校



轻工业出版社



玻璃的弹性与强度

玻璃：科学与技术（第五卷）

〔美〕 D. R. 乌尔曼 主编
N. J. 克赖多

正西成 梁淑妍 译
张福初 校

轻工业出版社

内 容 提 要

本书在对当前有关玻璃力学性能的研究进行全面概括和总结的基础上,对这一领域中人们最关注的几个课题——弹性、非弹性形变、断裂力学及各种增强技术(热钢化及化学钢化等)在原理、实验方法、工艺实践和测试技术方面进行了系统的论述。该书从基础理论出发,着眼于科研和生产工艺实践,是一本系统讲述玻璃力学性能的书籍。

本书可供从事无机非金属材料科研、生产、教学和使用单位的科技人员,教师及学生参考。

Elasticity and strength in glass glass, science and technology (volume 5)

本书根据美国Academic press 1980年版译出

玻璃的弹性与强度

玻璃:科学与技术(第五卷)

[美] D.R. 乌尔曼 主编
N.J. 克赖多

王西成 梁淑妍 译

张福初 校

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张, 11⁴/₃₂; 字数: 238千字

1988年3月 第一版第一次印刷

印数: 1—3900 定价: 2.95元

ISBN7-5010-0298-4/TS·0195

译 者 的 话

尽管在十九世纪末已有玻璃强度测量数据发表，但只是在最近几十年间，作为材料科学与工程重要研究对象之一的玻璃材料才得到了更为广泛深入的研究。尤其是对玻璃力学性质的认识和控制问题的研究在最近更取得了长足进展。本书正是在这样的背景下，以八十年代的眼光，对这一领域的理论和工艺研究的最新成果进行了概括和总结。

本书不仅对玻璃的弹性和强度的理论问题作了有一定深度的讨论，还对相应的工艺实践作了广泛细致的分析。特别对有巨大实用意义的热钢化 and 化学增强技术进行了广泛的论述。此外，在各章之后均附有大量参考文献。

鉴于本书具有如上这些优点，译者希望它能对我国从事无机非金属材料科研，生产，教学和使用部门的科技人员，教师和学生有一定的参考价值。

译者愿对国家建筑材料科学研究院玻璃研究所高级工程师金宗哲博士表示感谢，他对本书译稿的部分章节进行了有帮助的审阅。

译者水平有限，诚恳希望读者对译文的错误和不当之处给以指正。

一九八五年九月

序 言

近年来出现的一系列引人注目的科学技术重大发展都突出了非晶态固体材料（各种玻璃）的重要性。纤维光学、光波导、非晶态半导体、激光玻璃、微晶玻璃材料以及变色玻璃等领域的研究堪称这诸多成就的代表。除了与这些技术领域有关的成就外，人们对玻璃材料的结构、工艺过程和性能等问题的认识也取得了明显的进展。遗憾的是，有关这些成果的资料，大都分散在浩如烟海的单独研究论文和内部刊物中，而未汇编成使用方便的文集。因此，把此类重要材料的最新成就汇集成册，看来时机已经成熟。

《玻璃：科学与技术》是论述范围很广的一套丛书。本册则是其中最先问世的一卷。这套丛书所讨论的问题包括用物理学、化学和材料科学的观点求得对玻璃结构和性质的基本认识，也包括那些极为实用领域的讨论，诸如玻璃熔融与成型以及玻璃在许多重要技术部门中的应用。作者还将在书中尽可能强调指出玻璃与其他材料的共性和明显区别。

目前，《玻璃：科学与技术》计划出版十二卷。各卷主题暂定如下：（1）玻璃结构；（2）玻璃的亚微观结构；（3）玻璃形成系统和玻璃陶瓷材料；（4）扩散、粘滞流动和弛豫现象；（5）玻璃的弹性和强度；（6）玻璃的电学性质；（7）玻璃的光学性质；（8）氧化物玻璃的制法；（9）聚合物玻璃的制法；（10）玻璃的热学及磁学性质；（11）玻璃的表面；（12）数据表。

鉴于近几年中，人们在认识和控制玻璃的力学性能方面

有了长足进展，因此决定首先出版第五卷。看来，涉及玻璃是脆性还是可变形性材料这两种有争议观点造成的许多混乱，今天只需用几个简单的概念即可得以澄清。

工程师们业已提出并成功地运用了一些新的概念，从而能够把玻璃的力学性质与各种因素对其力学性质的影响明确地区分开。这里所谈的影响因素系指玻璃中，尤其是玻璃表面内的缺陷的数量、分布、尺寸和形状等。人们还发展了断裂力学，预报玻璃在给定工作条件下的强度和使用寿命。通过可控的淬火工艺，使含有缺陷的表面层受压应力作用以增大表面强度，对于这一传统工艺，如今已进行了认真的分析，从而使产品日臻完善。与此同时，人们还掌握并透彻了解了改变玻璃组成或结构在表面层引入压应力的一些新方法。编者确信，活跃在玻璃的弹性与强度领域中那些出色的研究者，必将能胜任普及和应用本领域最新研究成果的任务。

目 录

序言

第一章 玻璃的弹性	(1)
I、引言	(1)
II、玻璃的弹性	(2)
III、弹性常数的测量	(3)
IV、弹性常数的预估	(5)
V、经验公式	(6)
VI、声弹性效应	(9)
VII、分相	(9)
VIII、玻璃的异常弹性	(11)
A. 压缩性	(11)
B. 非虎克特性	(12)
C. 应变与泊松比的关系	(14)
D. 弹性与温度的关系	(14)
IX、硬度	(15)
X、微塑性	(18)
参考文献	(22)
第二章 玻璃的断裂力学	(26)
I、引言	(26)
II、基础知识	(27)
III、断裂力学测量方法	(31)
A. 样品的几何形状	(32)
B. 断口分析	(36)

IV. 玻璃的临界断裂韧度.....	(42)
V. 断裂力学在玻璃断裂问题中的应用.....	(43)
A. 强度-微裂纹尺寸的关系.....	(43)
B. 亚临界裂纹的生长.....	(49)
C. 亚临界裂纹生长的机理.....	(61)
D. 应力率方法.....	(70)
E. 延迟断裂.....	(76)
F. 断裂预报.....	(79)
VI. 热冲击.....	(82)
VII. 撞击和磨蚀.....	(86)
A. 静态压痕.....	(87)
B. 动态加载.....	(89)
C. 磨蚀.....	(92)
D. 机加工.....	(93)
VIII. 摘要.....	(93)
参考文献.....	(94)
第三章 氧化物玻璃、金属玻璃和聚合物玻璃中的	
非弹性变形和断裂.....	(100)
I. 引言.....	(100)
II. 玻璃的非弹性变形.....	(101)
A. 塑性流动的非局部性质.....	(101)
B. 塑性流动与脆性裂纹扩展之间的关系.....	(102)
C. 玻璃的理想结构.....	(104)
D. 结构无变化时的非弹性变形.....	(107)
E. 局部剪切变换引起的玻璃塑性变形.....	(111)
F. 一般应力态下的屈服现象.....	(131)
G. 局部变形区转化为切变带.....	(132)

II、单调加载下的玻璃断裂	(135)
A. 断裂失稳性	(135)
B. 玻璃中裂纹的形成	(136)
C. 玻璃中裂纹的扩展	(152)
IV、有关玻璃断裂的其它问题	(157)
附录: 氧化物玻璃的塑性流动机理	(159)
参考文献	(160)
第四章 玻璃的增强技术	(167)
I、引言	(167)
I 表面损伤	(167)
II、表面损伤的避免	(170)
IV、表面损伤的去除	(172)
A. 微裂纹的愈合	(172)
B. 用氢氟酸腐蚀	(173)
C. 用其他试剂腐蚀	(173)
V、表面损伤的抑止	(174)
A. 边缘加压	(174)
B. 套料	(174)
C. 热钢化	(175)
D. 化学增强	(176)
E. 表面压应力的测量	(177)
VI、增强玻璃的耐用性	(178)
A. 磨损的影响	(179)
B. 时间及温度的影响	(179)
C. 静态疲劳和动态疲劳	(179)
参考文献	(180)
第五章 玻璃的热钢化	(182)

I、什么是钢化玻璃	(182)
A. 钢化玻璃的断裂	(186)
II、钢化 and 钢化玻璃	(189)
A. 钢化应力的性质	(190)
B. 钢化应力对于工艺参数的依赖关系	(190)
C. 钢化期间的瞬态应力	(195)
D. 钢化对玻璃物理性质的影响	(197)
III、热钢化过程物理学	(198)
A. 玻璃中热弹性和永久应力的简明概述	(199)
B. 热历史、温度均衡应力、固化应力以及结构效 应概念的详细解释	(203)
IV、钢化理论	(207)
A. 一般理论	(208)
B. 温度均衡应力	(210)
C. “瞬态凝固”理论	(211)
D. “粘弹性”理论	(217)
E. “结构”理论	(224)
F. 各种理论的评价	(232)
V、非均匀钢化方法	(236)
A. 钢化玻璃中的薄膜应力	(236)
B. 边缘应力	(240)
C. 非均匀钢化的应用	(241)
VI、钢化技术的实际应用	(246)
A. 钢化技术发展综述	(246)
B. 平板玻璃	(248)
C. 其他钢化玻璃制品	(255)
VII、钢化标准和测量方法	(256)

A. 钢化玻璃产品标准	(256)
B. 钢化应力的测量	(257)
参考文献	(265)
第六章 玻璃的化学增强	(273)
I、引言	(273)
A. 物理钢化	(275)
B. 化学钢化	(275)
I、化学增强法	(276)
A. 膨胀差法	(276)
B. “填充”或离子交换法	(277)
II、强度测量	(278)
A. 挠曲强度法	(278)
B. 冲击检验法	(279)
C. 光学应力法	(279)
IV、一些实用方法	(281)
A. 熔盐法	(281)
B. 电辅助处理法	(283)
C. 软膏法	(284)
D. 汽相法	(285)
V、离子交换	(288)
A. 离子交换动力学	(288)
B. 热力学	(298)
VI、化学增强玻璃的机械性质和物理性质	(301)
A. 应力源	(301)
B. 应力弛豫	(305)
C. 热疲劳	(309)
D. 盐浴沾污	(312)

VI、微晶玻璃.....	(315)
VII、多级增强方法.....	(319)
A. 二级法和三级法.....	(319)
VIII、玻璃组成对强度的影响.....	(327)
A. 钠-硅玻璃.....	(327)
B. 钠-钙-硅玻璃.....	(327)
C. 钠-铝-硅玻璃和钠-铝-硅玻璃.....	(328)
D. 钠-硼硅玻璃.....	(330)
E. ZnO和 P_2O_5 添加剂.....	(331)
F. 混合碱玻璃.....	(331)
G. 银和铜的离子交换.....	(332)
IX、应用.....	(334)
参考文献.....	(336)
单位换算表.....	(344)

第一章 玻璃的弹性

F.M.Ernsberger

PPG工业公司

宾西法尼亚州，匹兹堡

I、引言

本述评限于讨论透明石英玻璃以及硅酸盐玻璃，也包括含有若干其他网络形成剂（如： B_2O_3 ， Al_2O_3 和 P_2O_5 ）的硅酸盐玻璃。尽管某些概念可能也适用于硫化物玻璃，金属玻璃和有机玻璃，但本文将不予讨论。

除少数例外，玻璃完全是各向同性的，甚至拉制成的玻璃纤维也如此。本文假定了读者对各向同性材料微小变形应力-应变分析中所使用的三个常数的定义及相互关系是熟悉的。

本文无意成为一般的资料汇编，而旨在介绍那些具有普遍意义的概念，并且着重于最近的新发展。以往的文献，包括许多的系统性能数据已在 Morey (1954) 的专论中有过介绍。有关这一类问题在 Babcock (1977) 最近的论文中也做过简明的评述。

在本章的最后两节，我们的讨论将要超出真正弹性的定义范围，还要对玻璃在极高应力情况下，如在压痕硬度试验中出现的某些有意义的但又是具有争议的特性作一初步介

绍。

Ⅱ、玻璃的弹性

一种较为普遍的意见认为玻璃是过冷液体。因此，在一般环境温度下具有有限的粘度。于是便出现了玻璃在自重作用下产生流动的传说：古老的玻璃窗底部比上边要厚一些；储藏的玻璃变得弯曲了。对如上的这些观测结果必须寻找别的解释方法，因为商用玻璃在一般环境温度下，事实上是刚性的。特别是透明石英玻璃，它几乎是一种理想的弹性材料，就是说在载荷作用下它几乎不产生蠕变，而且在拉伸变形之后能够立刻恢复原状。

另一方面，含有相当数量作为网络修饰氧化物（ Na_2O ， CaO 等）的玻璃常常表现出蠕变及弹性滞后的特性。这种与许多观察结果相符的性质实际上往往被误认为是一种低温粘滞流动。这些滞弹性效应可以延续很长时间，因而有时很难把它和真正的粘滞流动区分开来。Douglas（1966）曾指出：“任何旨在测量粘度大于 10^{16} 泊的试验，都需要格外小心地进行检查”。

导致这些环境温度下滞弹性效应的原子机理还不十分清楚。但毫无疑问其间涉及单价阳离子。这类离子的迁移率极大程度上受到空间及静电条件的影响。尽管如此，内摩擦及热导率的测量结果表明：即使温度低到液氮温度仍能测出阳离子迁移率的存在。

当温度增加时，玻璃应力-应变特性对时间的相关性随之变得更为显著。有关这些效应的研究已构成了一个新的技术领域。在本书中它将在“弛豫现象”的总题目下进行讨论。就目前的实际应用来说，只需指出，所考虑的玻璃力学

性质随时间的变化关系很少可能大到足以影响弹性常数的测量结果，特别是在通常采用的高频测量范围之内。

一件尤需考虑的，也是玻璃所特有的性质就是退火状态，有时称为“稳定化”。玻璃的弹性常数连同相对密度、折射率以及其他强度特性都随着玻璃通过“转变温度范围”时的冷却速率的不同而发生显著变化。玻璃的转变温度范围可定义为：玻璃的性质在以实验上可观察到的速率自发地发生变化的温度范围。这些性质的变化起因于玻璃堆积密度的改变。显然，这一范围的两端界限并无确定的定义，但可以通过实验所规定的时间以及测量灵敏度来确定。实际上，这一稳定作用的存在就意味着除非试样的热历史被细致地加以规定，否则即使是异常精确的性能数据也不具有任何特殊的意义。

II、弹性常数的测量

超声波技术仍然是一种流行的玻璃弹性常数的测定方法。Manghnani和他的同事在这方面作了专门研究。他们用干涉法将脉冲与回波信号叠加，把脉冲-回波法的测量精确度提高到了一个水平。甚至对难度较大的泊松比测量其精度亦可达到四位有效数字。

具备了这样的测量精度，将有助于研究压力与温度对弹性常数的影响。Manghnani等人(1969)测量了8 kbar压力下的含硼高硅氧玻璃的弹性常数。Skolowski和Manghnani(1969)测定了钙铝玻璃在3.5 kbar下的弹性常数。其后，Manghnani(1972)对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统的六种玻璃在300℃及7 kbar条件下进行了测量。Manghnani(1974)还就一种新的 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 低膨胀系数玻

璃的弹性常数随温度、压力、组成的变化关系进行过研究。

最近，在Huang等人(1973)发表的论文中提出了一种用布里渊散射法测定弹性常数的巧妙方法。这里有必要就这一特殊方法的基本原理略加说明。

处在绝对零度以上的任何温度，弹性固体内部都存在着热激发生成的密度涨落。这种涨落在弹性体中以多种叠加频率按声速沿各个方向传播。假如用激光测定某一透明弹性固体时，其频率及传播方向满足激光束布喇格条件的密度涨落波波列将生成布里渊散射；当然，与此同时还出现了瑞利散射。因此，散射光谱将含有五条谱线：中心谱线是与激光频率相同的瑞利谱线，其周围对称排列着两对和频及差频谱线。其中，一对表示了纵模声波的频率，另一对则表示了横模声波的频率。据此便可计算出该弹性体的弹性模量及剪切模量，进而算得泊松比。

这里所涉及的声波频率是在超声范围内，亦即在千兆赫量级。但此时测得的弹性常数与用低频测量结果相比看不出什么差别。

Fraser和LeCraw(1964)提出过一种特殊的超声波方法。弹性常数是由球形小样品中的谐振观测值推导出来的。Soga和另一些人(1967, 1968)随后把这一方法应用到有关玻璃和陶瓷的几项重要的研究中去。这种方法的主要优点看来是所用样品的几何尺寸小($300\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$)，形状简单。

Sinha(1977)提出过一种测定弹性常数的新颖方法。方法的要点是：取一厚度与宽度相比不是太小的条形弹性材料，当其被弯曲时，将呈现出马鞍形，其弹性常数可以根据

这一复杂样品弯曲形状的相应测量结果推导出。虽然这一方法不能得到很高的精确度（只有两位有效数字），但它有可以用在温度很高场合的优点；此时常用非接触式的光学方法测得其曲率。

弹性常数有时可以从看来彼此毫不相干的信息求得。例如，Szigeti (1950) 曾建立了一个方程，把晶体的体积弹性模量与最大红外反射频率联系起来。Anderson (1965) 随后证明了此方程适用于玻璃。

这一关系式的存在表明了弹性常数最基本的含义：弹性常数与原子之间的力和振动频率有关。Sanditov和Bate-nev (1973) 还提出体积弹性模量和其他固态特性量，诸如热膨胀系数，玻璃的转变温度，显微硬度等之间的关系。不过它们尚需独立地加以证明。

IV、弹性常数的预估

科学研究的基本目的之一就是致力于省去某些经验性测量。如果我们对某一现象的理解深刻，以至仅从几个基本常数就能计算出所需求的众多参数，就可以说这个目的达到了。Makishima和Mackenzie (1973) 的一篇文章概括了在这方面所取得的明显进展。

有关的推导是对既有的离子晶体弹性模量理论进行修正得到的。这中间通过引入马德伦 (Madelung) 常数对相邻离子场的重叠势场进行修正，我们假设了一个所谓离子间库仑势场。由于计算无序结构的马德伦常数比较困难，因此还不能把得到的表达方法直接用于玻璃。如果注意到包含马德伦常数的项正是单位体积的结合能，那么这一困难就可避开。对玻璃而言，这一数值可以表示为单位体积离解能与离