

钢化玻璃自爆机理与自爆准则及其影响因素

包亦望, 刘正权

(中国建筑材料科学研究总院 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

摘要: 钢化玻璃应用广泛, 但其自爆问题是一个被称为玻璃癌症的难题, 其特征是突发性和灾难性, 因此如何减少和预防预测玻璃自爆是钢化玻璃工程应用领域的关键问题。本文重点探讨了钢化玻璃的自爆机理, 揭示了钢化玻璃为什么会自爆, 什么条件下可能自爆和各种影响玻璃自爆的内在与外在因素。研究发现由于杂质和缺陷引起的应力集中是导致自爆的关键因素, 证明钢化玻璃内部的残余应力和局部强度均是非线性分布, 局部强度在玻璃表面最高, 中间层最低, 自爆的根本原因是内部的应力集中超过了局部强度, 而传统认识的硫化镍或单质硅等各种杂质只是引起自爆的间接原因。提出的钢化玻璃自爆准则为玻璃破碎分析提供了有用的参考。

关键词: 钢化玻璃; 自爆; 局部强度; 残余应力

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Mechanism and Criterion of Spontaneous Breakage of Tempered Glass

BAO Yi-Wang, LIU Zheng-Quan

(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Tempered glass is widely used in building and furniture as a type of safety glass. However, spontaneous breakage of tempered glass is a serious problem known as "glass cancer" characterized by sudden and catastrophic. It is important to reduce, prevent and predict this phenomenon of spontaneous breakage of tempered glass through preparation and application. This study focused on the mechanism of spontaneous breakage of tempered glass and provided the answers on the reasons of spontaneous breakage. The critical conditions including internal and external influence factors on spontaneous breakage were discussed. It is demonstrated that the spontaneous breakage of tempered glass is caused by stress concentration in glass itself while the stress concentration may result from various particles or defects in the glass. Furthermore, local strength is defined for tempered glass which is non-linear distributed along thickness of the glass together with residual stress. The maximum of the local strength occurs at surface of tempered glass, while the lowest value is at neutral layer. The fundamental reason behind spontaneous breakage of tempered glass is that the stress concentration in the glass exceeds local strength, while impurities, such as nickel sulfide or monolithic silicon particles traditionally considered as the breakage causes, are actually indirect causes. A criterion for spontaneous breakage of tempered glass is also revealed which is useful for analysis of breakage of glass.

收稿日期: 2015-09-14; 收到修改稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(51172221, 51472227); 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ140145); 国家 863 专项 (2015A A034204); 国家科技支撑计划项目(2013BAE12B02)

National Natural Science Foundation of China (51172221, 51472227); Major Program of Scientific Instrument and Equipment Development of China (2011YQ140145); National High Technology Research and Development Program of China (2015AA034204); National Science & Technology Pillar Program (2013BAE12B02)

作者简介: 包亦望(1957—), 男, 教授. E-mail: ywbao@ctc.ac.cn

Key words: tempered glass; spontaneous breakage; local strength; residual stress

据不完全统计,我国每年生产钢化玻璃总量已突破 4 亿平方米,每年用于建筑上的玻璃近 1 亿平方米。作为节能玻璃产品,由钢化玻璃加工而成的中空玻璃和真空玻璃也被大量应用于我国的节能建筑门窗和幕墙上。然而,由于玻璃的典型脆性及玻璃生产工艺和产品质量等原因,近年来在应用过程中不断有玻璃结构或构件破裂失效造成人员伤亡及财产损失的事件。比如,应用于家具、淋浴房上的钢化玻璃在使用过程中经常发生突发自爆破裂事故;城市中的高层建筑玻璃幕墙和门窗发生自爆导致玻璃雨,带来了巨大的公共安全隐患。我国发生的钢化玻璃自爆造成的安全事故每年至少数千起,一旦事故发生,人们往往强调加强防护及安全性检测,但是对于如何检测等问题仍束手无策。鉴于钢化玻璃自爆的难易预测和造成的灾难的严重性,其自爆问题已成为国内外研究人员和政府关注的热点^[1-4]。

为了解决上述事件带来的严峻的城市公共安全问题,必须从理论上确定钢化玻璃的自爆机理。传统研究多集中于造成玻璃自爆的杂质分析,并认为硫化镍杂质相变是引起钢化玻璃自爆的主要原因^[5-7]。Bordeaux 等^[8]得到了结石临界直径和应力的关系。Sakai 等^[9]采用热浸处理的方式,促使硫化镍杂质发生相变,提前引爆存在缺陷的钢化玻璃。Bao 等^[10]发现并证明除硫化镍之外,单质硅杂质的存在也是导致钢化玻璃自爆又一重要原因,并进一步对单质硅微粒引起自爆的力学机理进行了分析和有限元模拟。然而,对于钢化玻璃的应力分布特征尚缺乏深入系统的研究,以至于不能从理论上阐明钢化玻璃自爆的根本原因。

针对钢化玻璃自爆引起的安全隐患问题,本研究从理论上解释了钢化玻璃自爆的机理,建立玻璃自爆的准则,为预防预测玻璃自爆事故的发生和建立钢化玻璃检测技术提供科学的解决方案。

1 基本理论

1.1 钢化玻璃应力分布与应力特征

物理钢化玻璃是一个应力平衡体,表层为压应力,而中间层为拉应力,其应力沿厚度方向分布如图 1 所示,其中 σ_c 为表层压应力, σ_t 为内层最大拉应力。

以对称轴为原点进行应力分析,假设钢化玻璃内部应力满足以下条件:

- 1) 应力沿厚度方向连续光滑非线性变化;
- 2) 压应力与拉应力达到自平衡,沿厚度方向积分为零;
- 3) 表面最大压应力可测,表示为 σ_c ;
- 4) 面内应力处处相等。即 $\sigma_x=\sigma_y$;
- 5) 根据实验数据经验,残余应力按 2.5 阶指数函数分布。

根据以上假设条件,可推导出残余应力分布:

$$\sigma = -(1.4\xi^{2.5} - 0.4) \times \sigma_c \quad (1)$$

其中 σ_c 为表层压应力(拉应力为正,压应力为负),可通过表面应力仪测量; $\xi=x/l$ 为无量纲参数,变量 x 为钢化玻璃中间层到表面方向的任意距离, l 为钢化玻璃厚度的一半。

公式(1)中,令残余应力为零,可以求出应力分布从表面压应力到中间层拉应力的过渡层位置为距离表面 $0.2h$ (h 为钢化玻璃厚度)的位置,从而可以推断中间的拉应力层厚度为 $0.6h$ 。

在对称轴的位置,拉应力达到最大,从公式(1)可知,最大拉应力等于表面压应力绝对值的 0.4 倍;反过来,表面压应力是中间最大拉应力的 2.5 倍。这也说明,钢化应力越大,内部的拉应力也越大。而玻璃的破坏都是由于拉应力引起,所以并非钢化应力越大越好。虽然钢化应力越大,弯曲强度越高,但发生自爆的概率也越大。

1.2 钢化玻璃自爆机理与准则

工程应用中的钢化玻璃难免会含有微小的缺陷和杂质,如果这些缺陷位于钢化玻璃拉应力层中,容易产生应力集中。一旦应力累积超过了玻璃的本征强度,则会产生钢化玻璃破裂现象。

假设玻璃的本征强度是个常数 σ_i ,则钢化玻璃中间层的最大拉应力不允许太大而接近本征强度,如果内部拉应力达到本征强度,则玻璃发生破裂。

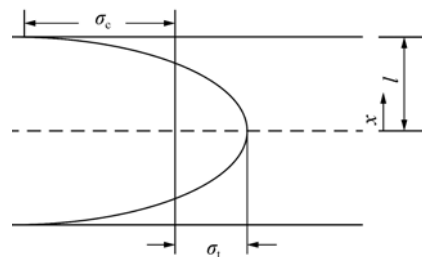


图 1 钢化玻璃拉压应力分布示意图

Fig. 1 Schematic of tensile stress and compressive stress of tempered glass

根据钢化应力的分布, 当中间拉应力达到或等于本征强度时, 表面的钢化应力则等于 2.5 倍的本征强度。所以, 为了安全, 钢化应力不宜太高。假设表面钢化应力达到 250 MPa, 则可推断中间的最大拉应力达到 100 MPa 左右。假设本征强度为 150 MPa, 剩余强度就只有 50 MPa 了。换句话说, 钢化拉应力继续增大 50 MPa, 玻璃就可能破裂。另一方面, 本征强度随内部缺陷而降低, 如果玻璃内部有微裂纹和杂质等缺陷, 由于局部应力集中引起拉应力的叠加, 更容易引起玻璃的自爆。

钢化玻璃自爆的典型破坏形貌如图 2 所示, 其共同特征是破坏源处都有一对蝴蝶形状的碎片(蝴蝶斑), 蝴蝶斑中间的界面上通常为破坏源发生点(如图 2 中心点所示), 并能找出引起破坏的杂质颗粒。这些小颗粒都是在距玻璃表面有一定深度的拉应力层。

Bao 等^[10]通过对玻璃自爆残片的电镜观察和成分分析, 发现引起钢化玻璃自爆源不仅仅是传统认识中的硫化镍微粒, 还有许多其它异质相颗粒如: 单质硅、氧化铝和偏硅铝酸钠等, 并分析发现由于自爆源颗粒单质多晶硅的存在导致周边玻璃的切向应力过大, 从而引起局部拉伸破坏并导致钢化玻璃的整体破裂。

玻璃中的局部应力主要是由于玻璃和单质硅颗粒的膨胀系数之差引起的。单质硅的膨胀系数约为 $(3\sim5)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而普通钠钙硅玻璃的膨胀系数大约是其两倍。在玻璃降温过程中, 周边的玻璃对单质硅球形颗粒产生越来越大的压应力, 反之单质硅微粒对周边的玻璃形成相同的径向压应力和切向拉应力。对于物理钢化玻璃, 表面受压应力, 中间是与表面压应力保持平衡的拉应力区。单质硅颗粒周围的切向拉应力与钢化玻璃的拉应力叠加, 使得颗粒周围垂直于玻璃面的平面拉应力达到最大, 当这



图2 钢化玻璃自爆的典型破坏形貌

Fig. 2 Typical break profile of tempered glass spontaneous breakage

种局部拉应力达到一定程度就可导致玻璃破裂。同时当最大拉应力接近玻璃的断裂强度, 便形成一种危险的不稳定系统, 一旦有温度变化或者外部受力, 局部应力峰值就可能超过强度值而发生破坏。

无论是哪种杂质颗粒引起的自爆, 都是由于局部挤压导致玻璃的应力集中。根据弹性理论, 热膨胀挤压应力主要由温差和两种材料膨胀系数之差及弹性系数所决定。在颗粒周边的玻璃中, 应力状态是球对称分布, 并且随距离而快速衰减, 径向和切向应力的绝对值相差一倍, 即最大径向应力的绝对值是同一点切向应力的两倍, 它们可以表示为:

$$\sigma_r = P \cdot \left(\frac{a}{r}\right)^3 \quad r \geq a \quad (2a)$$

$$\sigma_t = -\frac{P}{2} \cdot \left(\frac{a}{r}\right)^3 \quad r \geq a \quad (2b)$$

式中 σ_r 为径向应力, σ_t 为切向应力, a 为颗粒半径, r 为球对称的轴坐标, P 为颗粒与玻璃之间界面的正压应力, 它是温差和材料性能的函数:

$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_p) \cdot \Delta T \cdot E_m}{[(1 + \nu_m)/2] + [(1 - 2\nu_p) \cdot E_m / E_p]} \quad (3)$$

式(3)中下标 p 和 m 分别代表颗粒和基体; E 、 α 、 ν 分别代表弹性模量、膨胀系数和泊松比。

上述公式表明, 当参数值 ΔT 或 $(\alpha_m - \alpha_p)$ 是负值, 颗粒将受到静水压力; 反之受到静水拉力。对于硅颗粒在玻璃基体中, 降温过程温差是负的, 所以颗粒周边的径向应力是压力, 切向应力是拉力, 所以切向应力是裂纹起始的根源。

由此可知, 钢化玻璃中的裂纹萌发和扩展主要是由于在异质颗粒附近处的切向残余拉应力所导致的。导致这种残余拉应力的原因可以分为两类: 一类是在相变膨胀过程所产生的应力(如硫化镍微粒的相变); 另一类是由于异质颗粒与玻璃基体的热膨胀系数不匹配而产生的应力。

根据脆性材料断裂的均强度准则, 对于处在非均匀应力场下的脆性材料来说, 裂纹萌生的临界状态取决于特定小区域(扩展区域)的平均应力, 而不是该面区域或体区域中某点的最大应力。当扩展区域的平均应力达到临界值, 脆性材料将在该区域断裂。该区域的宽度 δ 为一材料常数, 取决于材料性能, 与样品尺寸和形状无关, 为材料的拉伸强度, 将平均应力代入裂纹尖端的应力场确定 δ 值, 此时 $K_I = K_{IC}$, 得到 δ 值为^[11]:

$$\delta = \frac{2}{\pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_b} \right)^2 \quad (4)$$

式中 σ_b 为断裂强度,可用弯曲强度表示。考虑到裂纹是由膨胀粒子周围的切向拉伸应力产生的,颗粒附近裂纹萌生(自爆发生条件)的情况可以通过下式给出:

$$\int_a^{a+\delta} \sigma_t dr = \delta \cdot \sigma_0 \quad (5)$$

其中残余强度是位置的函数,所以也可称为局部强度:

$$\sigma_0 = \sigma_i - \sigma = \sigma_i + (1.4\xi^{2.5} - 0.4)\sigma_c \quad (6)$$

在钢化玻璃的表面局部强度比本征强度还要高出一个钢化压应力,由公式(6)可知这时表面的残余强度为:

$$\sigma_0 = \sigma_i + \sigma_c \quad (7)$$

在钢化玻璃横截面的对称轴位置,局部强度达到最低值:

$$\sigma_0 = \sigma_i - 0.4\sigma_c \quad (8)$$

钢化玻璃每一处的局部强度是厚度方向位置的函数,最大值在表面,这也是为什么钢化玻璃的弯曲强度能提高的原因,因为弯曲强度实际上近似于等于表面的局部强度。这种强度提高的代价就是降低中间层的局部强度,所以中间层内只要有局部拉应力达到残余强度就可能发生破坏,表现为自爆。普通玻璃和钢化玻璃的局部强度沿厚度变化规律如图 3 所示。普通玻璃假设是处处均匀,故强度处处相等,但实际上普通玻璃表面的局部强度由于表面微裂纹的存在,要比内部的强度低一些。为了分析方便,钢化玻璃分析时先不考虑这些因素。钢化玻璃的局部强度最大值在表面,最小值在中间层,对于超钢化的情况,最小强度已经很低,非常容易发生自爆。在一些诱导自爆的外界原因,如阳光直晒、

暴风暴雨、积雪以及装配扭曲等各种因素作用下,都可能导致内部缺陷的应力集中加剧,从而引起钢化玻璃的自爆。

上述分析确定了钢化玻璃自爆准则为:拉应力区内应力集中达到该处的局部强度。

一般而言,在公式(5)计算中的 δ 对脆性材料而言,是晶粒尺寸的增函数,它反映了微观结构上相互作用和限制的尺度。由于普通玻璃的断裂韧性 K_{IC} 范围为 $(0.5\sim 0.6) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,弯曲强度约为 80 MPa,通过计算估计扩展区域的尺寸为 0.01~0.03 mm。平均应力准则表明在非均匀应力场中的临界峰值应力依赖于应力梯度,而并不是常数,由颗粒膨胀引起的应力梯度与颗粒的尺寸有关。应力表达式公式(2)表明应力集中的程度与颗粒尺寸的三次方成比例。

2 分析与讨论

对于玻璃,断裂牵连区的尺寸大约为 $\delta=0.02 \text{ mm}$,考虑公式(2)带入公式(5)可以得到颗粒表面压力 P 与颗粒尺寸 a 在不同残余强度 σ_0 下的关系如图 4 所示。局部裂纹的临界压力随颗粒尺寸的增加或残余强度的下降而下降。由于压力与温差 ΔT 成正比,温度差受相变温度与蠕变温度的限制,大约为 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$,压力 P 通常约为 80~150 MPa,因此在钢化玻璃中概率比较多引起破坏的颗粒半径通常为 0.1~0.25 mm,但不局限于这个范围的颗粒尺寸,钢化应力越大的钢化玻璃,可以引发自爆的颗粒尺寸就越小。

有两种情况钢化玻璃很快就可能自爆破坏:一种是杂质颗粒很大,周边应力集中较强;另一种是当玻璃处于超钢化条件下(钢化拉应力接近玻璃的本征强度)时,即使没有杂质缺陷也可能发生自爆,这两种情况下的钢化玻璃一般寿命不长。对于没有钢化的普通玻璃,由于中间区域具有更高的残余强度,该颗粒尺寸不会引起玻璃破坏。从图 4 可以看出,当颗粒半径小于 0.1 mm 时,所需膨胀压力随颗粒尺寸的减小而急剧上升,钢化玻璃自爆风险很小。这是因为这种情况颗粒表面所需要的正压力非常大。

通过上述理论研究建立了物理钢化玻璃的钢化应力分布函数,分析了钢化玻璃内部不同缺陷的品种、形貌及尺寸下的附近应力场分布状态,确立了钢化玻璃自爆源和自爆机理及自爆源临界颗粒尺寸。

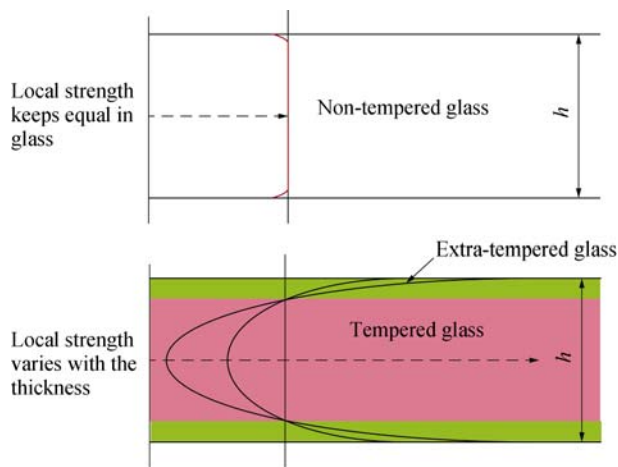


图 3 普通玻璃和钢化玻璃的局部强度沿厚度的变化示意图
Fig. 3 Schematic of local strength changes in the thickness direction of ordinary glass and tempered glass

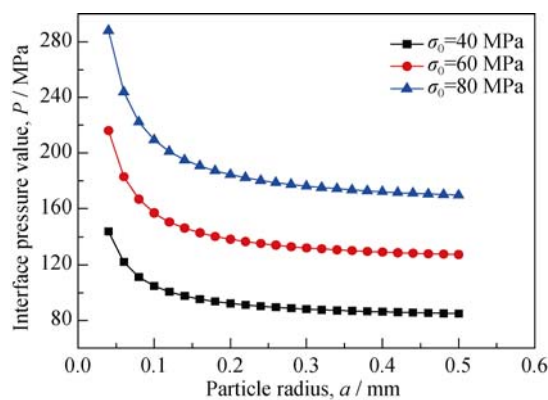


图4 假设 $\delta=0.02 \text{ mm}$,在临界条件的由颗粒膨胀引起的界面压力计算值与颗粒半径的关系

Fig. 4 Relations of the calculated interface pressure value and particle radius in critical condition ($\delta=0.02 \text{ mm}$)

图4表明颗粒越小,自爆时所需要的界面压力越大,但是这还与各种影响因素有关。下面重点分析钢化玻璃自爆相关的影响因素,它包括钢化应力的大小、杂质颗粒尺寸的大小、颗粒所处的位置 and 温度变化的大小。

2.1 钢化应力的影响

钢化应力的影响实际上与杂质的位置有关,假设杂质处于中间拉应力层,对于普通玻璃,也有硫化镍小颗粒相变发生,但是不发生自爆,这说明没有钢化拉应力的作用,仅仅杂质小颗粒本身引起的局部应力集中不足以导致玻璃破裂。随着钢化应力增大,处于杂质位置的钢化应力叠加杂质颗粒引起的局部应力大于本征强度就会发生自爆。因此,对于给定的杂质尺寸和位置,钢化应力越大越容易发生自爆。

2.2 颗粒尺寸的影响

由公式(2)可知,杂质局部应力与颗粒尺寸的三次方成正比,所以颗粒尺寸的增大将大大增大局部应力集中,所以钢化玻璃自爆概率随颗粒尺寸减小而大幅减小。一般来说,尺寸小于 0.1 mm 的杂质引起自爆概率相对较小,除非正好处于中性层上或钢化应力很强的情况。总之,颗粒越大越容易引起自爆。

2.3 颗粒位置的影响

杂质颗粒距离玻璃横截面的中性层越近就越容易发生自爆,从零应力点至玻璃表面这个压应力区间(上下表层约占40%总厚度),杂质的存在几乎不引起钢化玻璃的自爆,杂质颗粒所在最危险的位置是玻璃的对称中间层。

2.4 温度的影响

很多情况下颗粒表面受压是由于温度变化引起

的,除了硫化镍相变引起颗粒受压之外,热应力引起的颗粒膨胀或玻璃收缩都可造成颗粒表面受压。当杂质颗粒的膨胀系数大于玻璃的膨胀系数,升温过程产生界面压力;当颗粒的膨胀系数小于玻璃的膨胀系数,降温过程产生界面受压。值得注意的是,只有颗粒与玻璃的界面受压才可能导致玻璃局部拉应力,界面受拉时没有影响。温度变化(温差)引起的局部应力随温差大小呈线性变化,而颗粒尺寸与应力关系之间是三次方的非线性变化。

另外,玻璃受外力后加剧缺陷周边的应力集中,因此外力也可以促使自爆;由于玻璃本身体积越大,含有缺陷的概率也越大,所以自爆风险亦越大。

归根结底,钢化玻璃的自爆是由于拉应力层内的局部应力集中引起,而应力集中是由于杂质颗粒与玻璃之间的界面产生压力或微裂纹扩展所致,颗粒界面压力可由多种因素引起,如硫化镍颗粒相变或其他各种各样的杂质颗粒在变温过程中的热变形所致。因此,钢化玻璃自爆的直接原因只有一个,就是局部应力集中,间接原因有多种多样。应力集中程度受到上述多种因素影响,引起这种应力集中的缺陷或杂质也是多种多样的。

3 结论

钢化玻璃的内应力是一个沿着厚度方向对称的光滑曲线分布,最大压应力在表面,最大拉应力在中间层位置,最大拉应力的绝对值大约为表面压应力绝对值的0.4倍,成比例关系。每一面的表面压应力层的厚度约为总厚度的20%,故中间拉应力层的厚度为总厚度的60%左右。

钢化玻璃的内应力导致玻璃整体聚集大量应变能,当玻璃受拉区内的杂质或缺陷导致局部应力集中,使得局部应力超过局部强度,玻璃将发生自爆使得应变能释放。因此,自爆的直接原因只有一个,即局部的应力集中过大,但是引起应力集中的间接原因很多,如硫化镍、单质硅、裂纹等缺陷的存在以及外部因素的作用。

钢化玻璃自爆受到多种影响因素,基本影响规则如下:

- 1) 钢化应力越大越容易自爆;
- 2) 玻璃自爆概率与杂质颗粒半径尺寸的三次方成比例;
- 3) 杂质距玻璃中性层越近越容易自爆;
- 4) 温度变化(或玻璃受热不均匀)越大越容易自爆;

5) 玻璃受力越大越容易自爆, 所以天棚用玻璃比幕墙直立玻璃更容易发生自爆;

6) 相同的玻璃, 体积越大自爆概率越大。

参考文献:

- [1] TÖLKE T, BARZ I A, STACHEL D. Behaviour and phase transformations of nickel sulphide inclusions in glass melts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68(5/6)**: 830–834.
- [2] JOHN C BARRY. A study of nickel sulphide stones in tempered glass. *Ultramicroscopy*, 1993, **52(3/4)**: 297–305.
- [3] OUSSAMA YOUSFIA, PATRICIA DONNADIEUA, YVES BRÉCHETA, *et al.* Phase transformations in nickel sulphide: Microstructures and mechanisms. *Acta Materialia*, 2010, **58(9)**: 3367–3380.
- [4] BISHOP D W, THOMAS P S, RAYA A S. Micro Raman characterization of nickel sulfide inclusions in toughened glass. *Materials Research Bulletin*, 2010, **35(7)**: 1123–1128.
- [5] SWAIN M V. A fracture mechanism description of the micro-cracking about NiS inclusions in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, **38–39**: 451–456.
- [6] SWAIN M V. Nickel sulfide inclusions in glass: an example of microcracking induced by a volumetric expanding phase change. *Journal of Materials Science*, 1981, **16**: 151–158.
- [7] LEON JACOB. A Review of the Nickel Sulphide Induced Fracture in Tempered Glass. Proceeding on Glass Processing Days, Finland, 2001: 108–110.
- [8] BORDEAUX F, KASPER A. Reliable and Shorter Heat Soak Test to Avoid Spontaneous Fracture of Heat Strengthened and Tempered Glasses. Proceeding on Glass Processing Days, Finland, 1997: 85–89.
- [9] SAKAI C, KIKUTA M. Adapted Heat Treatment for Phase Transformation of NiS Inclusion in the Heat Strengthened and Tempered Glass. Proceeding on Glass Processing Days, Finland, 1999: 76–78.
- [10] BAO YI-WANG, LIU LI-ZHONG, HAN SONG, *et al.* A new mechanism of spontaneous breakage of tempered glass-monolithic silicon particles. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, **35(9)**: 1273–1276.
- [11] BAO Y, JIN Z. Size effects and a mean-strength criterion for ceramics. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 1993, **16(8)**: 829–835.