

VLIV KAPALNÝCH PROSTŘEDÍ NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI SKLA

JÜRGEN DIETER SCHNAPP*, HARALD WINDE**, HARALD BLOBEL*,
MAGDALENA GLATZEL**

**Sektion Technologie für den wissenschaftlichen Gerätebau*

***Sektion Chemie*

Friedrich-Schiller-Universität Jena; DDR-6900-Jena

Došlo 10. 8. 1982

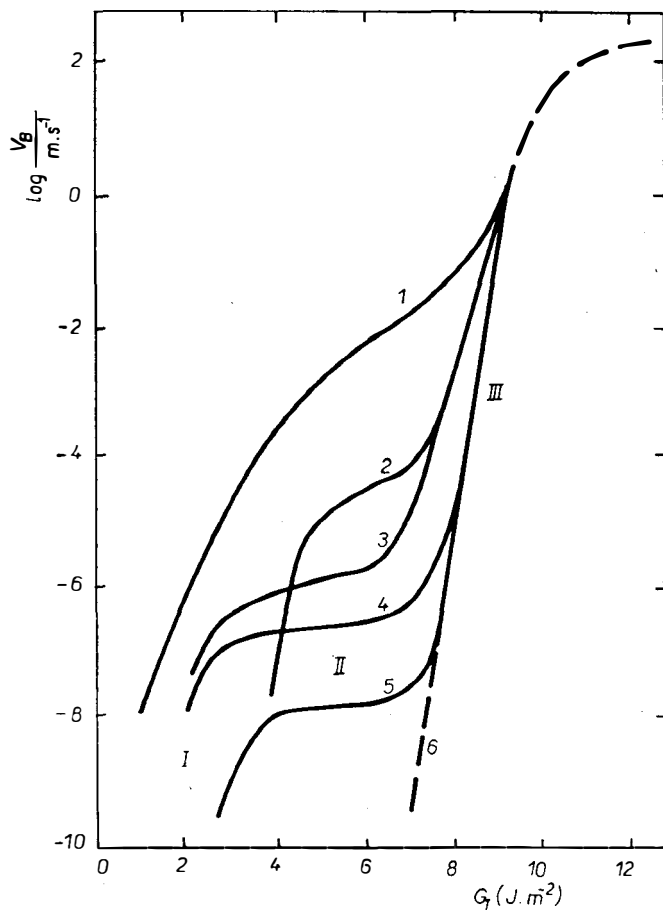
Tekutá média působí různým způsobem na mechanické vlastnosti povrchu skla. Metodou vtisku kuličky byla zkoumána tvorba a růst trhlinek u tří optických skel a skelně krystalické hmoty při současném působení vodných roztoků povrchově aktivních látek a tekutin s různou proton-akceptorovou schopností. Různá média působí na tvorbu a růst trhlinek kuželovitěho Hertzova lomu různým způsobem. Existuje souvislost mezi délkou trhlin a proton-akceptorovou schopností; složení skla má podstatný vliv. Ze vztahu mezi tloušťkou a délkou trhlinek bylo možné vypočítat relativní energii lomu. V případě skelně krystalické hmoty působí ještě mechanismus brzdění růstu trhlinek. Předložené výsledky jsou důležité pro technologické postupy obrábění silikátových materiálů.

ÚVOD

Delší dobu je známý vliv pochodů na povrchu pevných těles na jejich pevnost a na chování při lomu. Adsorpce povrchově aktivních látek na povrchu pevných látek vede ke snížení jejich povrchové energie, což se projevuje nižší potřebou energie při drcení, vrtání, broušení atd. (Rebinderův efekt) [1]. I u skel byly nalezeny takové vlivy (viz např. souhrn v [2], jakož i základní práce [3—10]). Povrchově aktivní látky zde snižují napětí při deformaci a tím i mikrotvrdost [11—13]. Mají dále vliv na brusnou tvrdost a chování při obrušování [2, 6, 8, 9, 14—16] jakož i chování při vrypu [17, 18]. Povrchově aktivní látky zmenšují — pravděpodobně změnou růstu trhlinek — napětí při opracování skel (Twymanův efekt) [19]. U skel mají dále rozhodující vliv na mechanické chování trhlínky na povrchu a reakce probíhající v trhlínkách. Zvláštní význam při tom má adsorbovaná voda. Jako imanentní součást povrchové vrstvy (je třeba brát v úvahu trvalou výměnu s okolím, zvláště s vlhkostí vzduchu) je voda pro sklo vysloveně korozivně působící látkou. Příslušné chemické reakce jsou zvláště intenzivní na centrech koncentrace napětí (např. na mechanicky namáhaných hrotech trhlinek — koroze napětím v trhlínkách) [20].

Při dodání mechanické energie jsou reakce na povrchu spojeny vždy s tribochemickými pochody. Společný účinek těchto pochodů ovlivňuje značně pevnost a chování při lomu, únavu vlivem mechanického namáhání, „tečení“ v mikroměřítku, pochody při broušení aj. [21, 22], takže právě u skel jsou tyto vlivy značně komplexní. Rychlost rozšiřování trhlinek ve sklech je rozhodujícím způsobem určována adsorbovaným prostředím. Kromě vody (včetně účinku vlhkosti vzduchu) [9, 23—26, 35, 36] byly v tomto směru zkoumány v poslední době různé jiné skupiny látek (alifatické uhlovodíky [27, 35, 36], aromatické sloučeniny [26, 28], alkoholy [9, 29, 30, 35, 36], ketony [25], dimethylsulfoxid [26, 31]). Závislost

rychlosti šíření trhlinek na rychlosti uvolňování energie G_1 popř. na faktoru intenzity napětí K_I (jednoosé namáhání tahem) se projevuje ve třech oblastech, které souvisí s kinetikou zde působících pochodů (obr. 1). Oblasti I a II odpovídají podkritické (termické) fázi rozšiřování trhlinek. Povrchově aktivní látky vedou ke změně plošiny a ke zmenšení rychlosti uvolňování energie. Silně polární molekuly podmiňují velké změny; sama H_2O ovlivňuje již v nejmenších koncentracích, popř. při nejnižších parciálních tlacích, rychlost rozšiřování trhlinek [29, 30, 32, 33]. Znalost vlivu prostředí má velký praktický význam při mechanickém opracování



Obr. 1. Závislost rychlosti šíření trhlinky v_B ve skle soustavy $Na_2O-CaO-SiO_2$ na rychlosti uvolňování energie (Rate) G_1 pro některá vybraná prostředí. Oblast I: Exponenciální růst při značně menších hodnotách G_1 než ve vakuu. Dochází k chemické reakci na hrotu trhlinky. Dolní hranice rychlosti uvolňování energie pro H_2O leží přibližně při $1 J m^{-2}$. Oblast II: Přechodná oblast tvaru „plateau“. Pro H_2O leží „plateau“ při cca $10^{-2} m s^{-1}$. Oblast III: Křivka přechází při zakončení v křivku pro vakuum. (Exponenciální vzestup až po maximální rychlost lomu při cca $10^3 m s^{-1}$). Rozšiřování trhlinky je v zásadě nezávislé na okolním prostředí.

1 — voda, 2 — aceton, 3 — n-butanol, 4 — toluen, 5 — parafinový olej, 6 — vakuum.

skla, protože existuje úzká souvislost s efektivností těchto pochodů, jako je výkonost, opotřebování nástroje, kvalita povrchu aj.

Na základě známých jevů krátce zde popsanych bylo v této práci studováno chování skel při lomu za působení různých povrchově aktivních prostředí, a to metodou vtisku kuličky.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Působením zatížené ocelové kuličky (průměru 2,5 a 5 mm) se vytvoří v oblasti povrchu planoparalelní skleněné desky, mimo zónu styku sklo/kulička, místní pole napětí. Síla působící kolmo na povrch skla se plynule zvyšuje, až je dosaženo hranice lomu a vznikne trhlinka. Stabilitní nepozorovatelná a nestabilní počáteční fáze tvorby trhlinky se vyvíjí především působením koncentrace napětí společně s vlivem prostředí. Musí být co nejlépe realizován relativně konstantní stav povrchu skla, protože jeho kolísání může mít značný vliv na tvorbu trhlinky.

Podle maxima napětí rozloženého koncentricky s kontaktní ploškou vytváří růst trhliny na povrchu skla kruhový záprask. Kruhový záprask se šíří spočátku do hloubky skla kolmo, ale mění pak svůj směr a vytváří tak zvaný Hertzův lomový kužel. Když je tento kuželový záprask vytvořen, existuje definitivní trhlinka. Působení vlastnost povrchu pak již nepůsobí. Působení koncentrace napětí na „hroty“ záprasku je však také závislé na složení skla (irreverzibilní a reverzibilní deformace). Byly použity tyto varianty zkoušky vtisku kuličky (obr. 2):

- Stanovení síly F_{HKB} vedoucí k Hertzovu kuželovému záprasku, a to vizuálním pozorováním počátku tvorby záprasku (rychlost zatěžování v : 300 N min⁻¹).
- Stanovení růstu záprasku Hertzova kužele ortogonálním pozorováním při plynule zvyšovaném zatížení kuličky (rychlost zvyšování zatěžování: 300 N min⁻¹); měřen byl průměr základny kužele d_{HKB} v závislosti na působící síle F .
- Stanovení délky záprasku Hertzova kužele ortogonálním pozorováním při rychlém přiložení konstantního zatížení kuličky (1000 N během 2,5 sekundy). Určována byla i změna délky záprasku v čase.

Bohaté navlhčení oblasti zatěžování důkladně vyčištěného povrchu skla zkoušenými kapalinami plně postačilo k zajištění jejich reprodukovatelného účinku.

Pro studium vlivu použitých prostředí na mechanicky očištěné povrchy skel různého chemického složení bylo použito pro zkoušky růstu praskliny křemenné sklo SQ1 a optická skla BaK4 a BK7, jakož i průhledné skelné krystalické látky ($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$); a pro studium tvorby záprasků sklo BK7. Jako kapalná prostředí sloužily vodné roztoky různých tensidů (alkyl — popř. arylsulfonáty, mýdla), např. trietanolaminová mýdla kyseliny olejové a nafténové ŮTS resp. NTS (ester sulfonové kyseliny, polyglykolester¹, mastné alkoholy) a látky s různou protonakceptorovou schopností (alifatické a aromatické uhlovodíky, aceton, acetonitril, dimetylsulfoxid DMSO, pyridin, kyselina olejová).

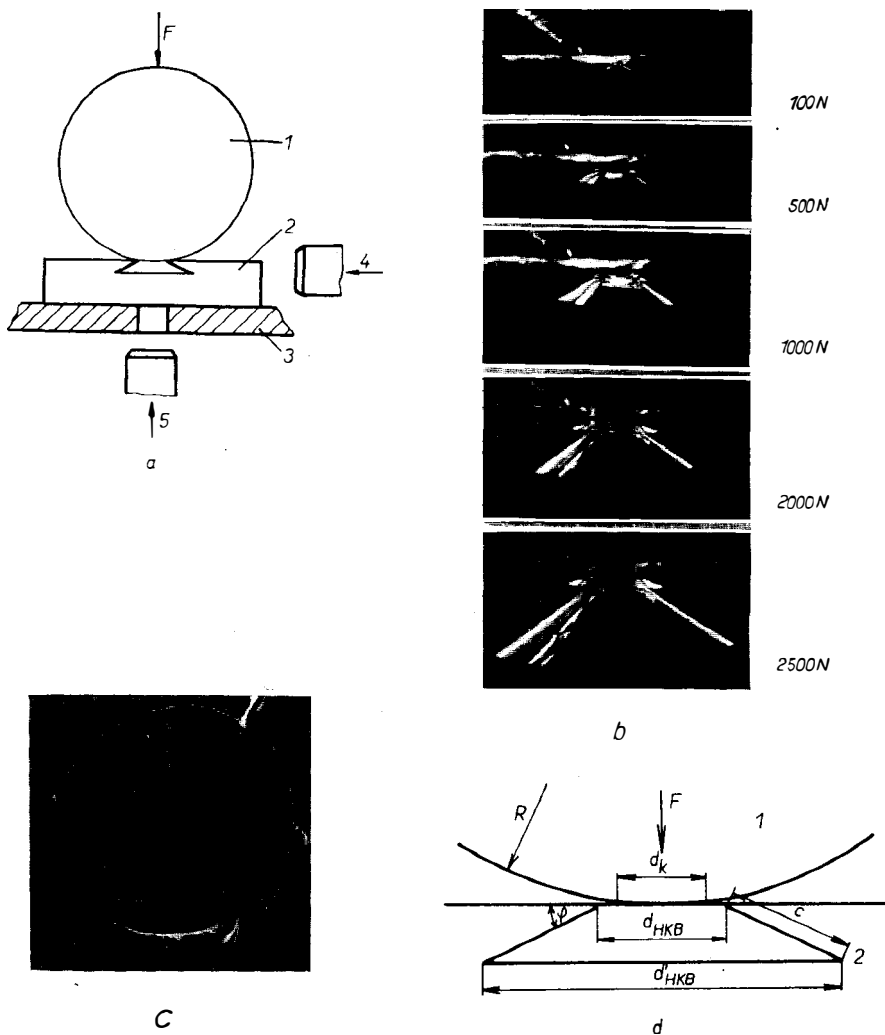
¹) Dodecylfenylpolyglykoleter DPPG s hodnotou

$$\bar{n} = 14,5 \text{ resp. } 7,5 \text{ R} - \langle \text{---} \rangle - (O-CH_2-CH_2)_n-OH,$$

kde $R = C_{12}H_{25}$ — resp. $S = C_9H_{19}$ — (nonylfenylpropylglykoleter NPPG s hodnotou

$\bar{n} = 8,1; 9,6; 10,4; 13,2$),

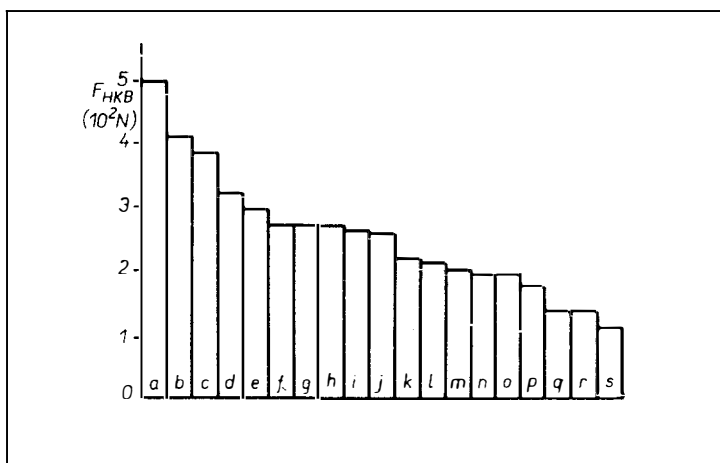
jakož i $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ s $R = C_{12}H_{25}$ — (dodecylpropylglykoleter DPG s hodnotou $\bar{n} = 12,5$).



Obr. 2. Princip měření pro mikroskopické (axiální a ortogonální) pozorování (a); snímky světelným mikroskopem Hertzova zápraskového kužele (ortogonální) za různého zatížení (b); REM-snímky povrchové kruhové trhlinky a znázornění geometrických poměrů při vtisku kuličky (c, d).

Střední síla F_{HKB} vedoucí k Hertzovu lomu (varianta 1) je určena vlivem zkoumaných prostředí na původní povrch skla s jeho submikroskopickými centry koncentrace napětí. Vyšší hodnota F_{HKB} odpovídá větší pevnosti v lomu. Je značný rozdíl minimálních (NTS)² a maximálních (DPPG 14,5) hodnot (olejová kyselina) (asi $5 \times$), viz obr. 3; F_{HKB} je střední hodnota z dvaceti pěti měření vtisku kuličky.

²) Trietanolaminové mýdlo kyseliny nafténové.

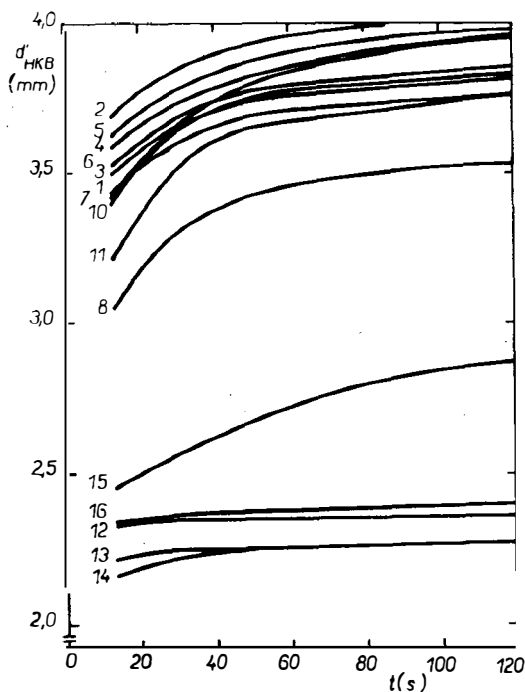
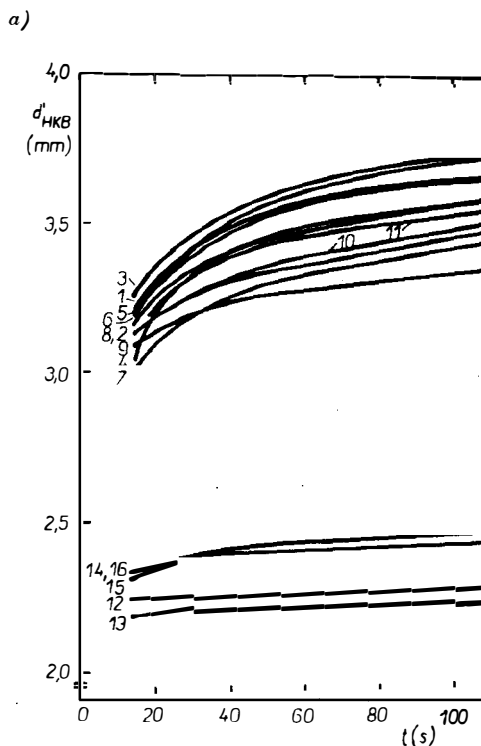
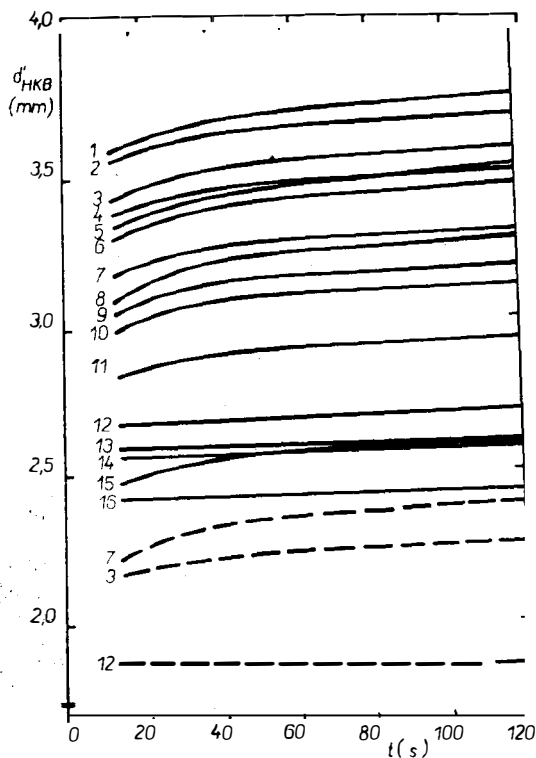


Obráz 3. Vliv vybraných kapalných prostředí na střední hodnotu F_{HKB} — u skla BK 7 ($v = 300 N m^{-1}$; $R = 1,25 mm$). v : rychlost zatěžování; R : poloměr kuličky.

a — dimethylsulfoxid; b — *n*-dodecylfenylpolyglykoleter $C_{12}H_{25}-\langle \text{—} \rangle-C-(O-CH_2-CH_2)_nOH$ s hodnotou $\bar{n} = 14,5$; [DPPG (14,5)]; c — aceton; d — *n*-nonylfenylpropylglykoleter s hodnotou $\bar{n} = 13$ (NPPG), zředěný vodný roztok ($c = 10^{-5} mol/l$); e — pyridin; f — sulfoester kyseliny jantarové; g — NPPG koncentrovaný; h — $C_{14}H_{29}OH$, zředěný vodný roztok ($c = 10^{-8} mol/l$); i — DPPG (7,5), koncentrovaný; j — acetonitril; k — dioxan; l — *n*-heptan; m — glycerol; n — DPPG (7,5) vodný roztok ($c = 10^{-3} mol/l$); o — xylen; p — H_2O ; q — trietanolaminové mýdlo kyseliny olejové; r — $C_{14}H_{29}OH$, vodný roztok ($c = 10^{-3} mol/l$); s — trietanolaminové mýdlo kyseliny nafténové, vodný roztok ($c = 10^{-1} mol/l$).

Viditelný vznik záprasku je velmi značně podpořen použitými prostředími. Průměrný variační koeficient ($s_{HKB}/\bar{F}_{HKB}$) leží v rozmezí 20 až 60 % — podobně jako u běžných měření pevnosti skel. Je třeba mít za to, že stav provozně dodaných a vyleštěných vzorků podléhá náhodnému kolísání, které zde nebylo blíže určováno. Přes tento nedefinovaný vliv a existující standardní úchylku lze pozorovat zřetelnou závislost, která je dalším studiem jednoznačněji doložena. Výsledky studia růstu trhliny při rychle přiloženém konstantním zatížení (1000 N) ukázaly také značné rozdíly vlivu různých kapalin na čerstvě vytvořený, definovaný a na povrchu skla nezávislý záprask. Vícenásobná tvorba záprasku v oblasti kontaktního kroužku následkem velkého zatížení nemá vliv na chování při růstu Hertzova kužele (bylo studováno až do 3000 N).

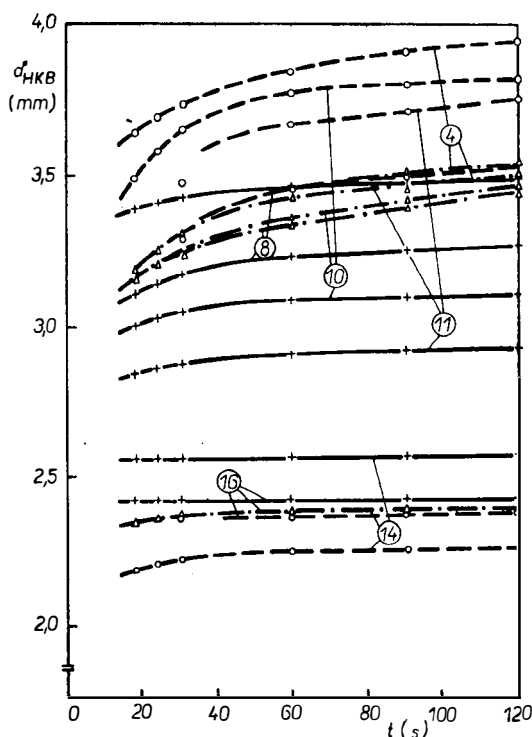
Obrázky 4a) až c) znázorňují střední hodnoty d'_{HKB} v závislosti na době zatížení různých skel a různých použitých kapalin. Protože tahové napětí rychle klesá ve směru postupu trhlinky, je třeba zvláště hodnotit velikou variační šířku hodnot d'_{HKB} pro různé kapaliny. Časová závislost d'_{HKB} roste s rostoucím vzájemným působením mezi sklem a kapalinou, podmíněným větším obsahem alkalických iontů ve skle, přerušujících můstkové kyslíky. U křemenného skla je značně menší než u skel BaK4 (10 mol % R_2O) a BK7 (15 mol % R_2O), přičemž jsou aktivací energie dány i podíly jiných oxidů. Pořadí SQ1, BaK4, BK7 lze pozorovat i v následujících výsledcích. Při určitém složení skla je prodloužení trhliny s dobou u povrchově aktivních prostředí (konstantní zatížení) podstatně větší. Při dlouhých dobách dochází k asymptotickému přibližování k hraniční hodnotě, což je podporováno změnou pole napětí během růstu trhlinky.



c)

Obr. 4. Závislost středních hodnot d'_{HKB} na době zatížení t a vlivu prostředí pro křemenné sklo a -krychlovou látku typu $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (a); sklo BK-7 (b) a pro sklo BaK-4 (c). 1 — alkyl-s; 2 — alkylarylsulfonát; 3 — H_2O ; 4 — dioxan; 5 — etanolaminové mýdlo kyseliny olejové; 6 — met; 7 — aceton; 8 — dimethylsulfid; 9 — dodec; glykoleter $C_{12}H_{25}-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ notou $n = 12,5$ [DPG (12,5)]; 10 — pyridin — acetonitril; 12 — silikonový olej; 13 — kysel jová; 14 — xylén; 15 — DPPG (14,5); 16 — n-

Vliv složení skla na účinek prostředí je znázorněn na obr. 5. Zatímco prostředí, které podporuje trhlinky (např. dioxan, DMSO, pyridin, acetonitril), způsobuje ve sklech s menší strukturální vazební energií za stejných podmínek větší kuželové záprasky, je tomu u prostředí brzdících tvorbu trhlinek (xylen, *n*-heptan) opačně. Překvapující je zřetelně menší účinek vlivu prostředí na skelně krystalickou látku



Obr. 5. Znázornění rozdílného vlivu kapalného prostředí na hodnotu d'_{HKB} u skel různého chemického složení (+ křemenné sklo; Δ — sklo BK7; O sklo BaK-4).

Hodnota pro 60 s křivky $d'_{HKB} - t$ leží např. u skelně krystalické látky při $d'_{HKB} = 2,23$ mm pro vodu podstatně níže než u SQ1 (3,52 mm). Vedle zřetelně menší reaktivity povrchu skelně krystalické látky (i u jiných prostředí vznikají podstatně menší kuželové záprasky) působí na omezení záprasku i mechanismus jemně krystalické textury. I časová závislost je menší.

Dále byly měřeny průměry základny kužele d'_{HKB} v závislosti na velikosti působící síly F u skel SQ1, BaK4 a BK7, za použití vybraných kapalin (varianta 3). Kapaliny podporující trhliny jeví vyšší vzestup nelineárních křivek. Ačkoliv jsou absolutní hodnoty (d'_{HKB}) u kapalin brzdících trhlinky menší než u kapalin podporujících trhlinky, chovají se rozptýly výsledků měření opačně. Tak je např. variační koeficient $s_{d'_{HKB}}/d'_{HKB}$ pro kyselinu olejovou (0,14) asi 3,5krát větší než pro vodu (0,04). Rozptýly výsledků měření jsou u těchto studií velmi malé. Je třeba asi považovat za zodpovědnou pro rozdílný účinek prostředí na hrotu trhlinky velikost molekul a viskozitu. Při vynesení závislosti d'_{HKB}^{-3} na F^2 jsou průběhy

křivek lineární a procházejí počátkem os. Z Roeslerových úvah [34] a z Griffithovy podmínky vyplývá pro energii lomu:

$$\Gamma = \text{const} \cdot F^2 \cdot d'_{\text{HKB}}^{-3}.$$

Z poměru vzestupu funkce $d'_{\text{HKB}} = f/F^{2/3}$ vychází relativní energie lomu ($\Gamma_i/\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$). Rozdíly energií lomu vybraných kapalin (vztaženo na H_2O) jsou velké, přičemž jsou, jak se dalo očekávat, nejmenší u SQ1 (tab. I). Metoda vtisku kuličky je tedy jednoduchou metodou pro určení energie lomu za vlivu prostředí. Výsledky ukazují, že zkoumané kapaliny značně ovlivňují energii lomu.

Tabulka I

Relativní energie lomu (vztaženo na H_2O) pro SQ1, BaK4 a BK7 za vybraných prostředí

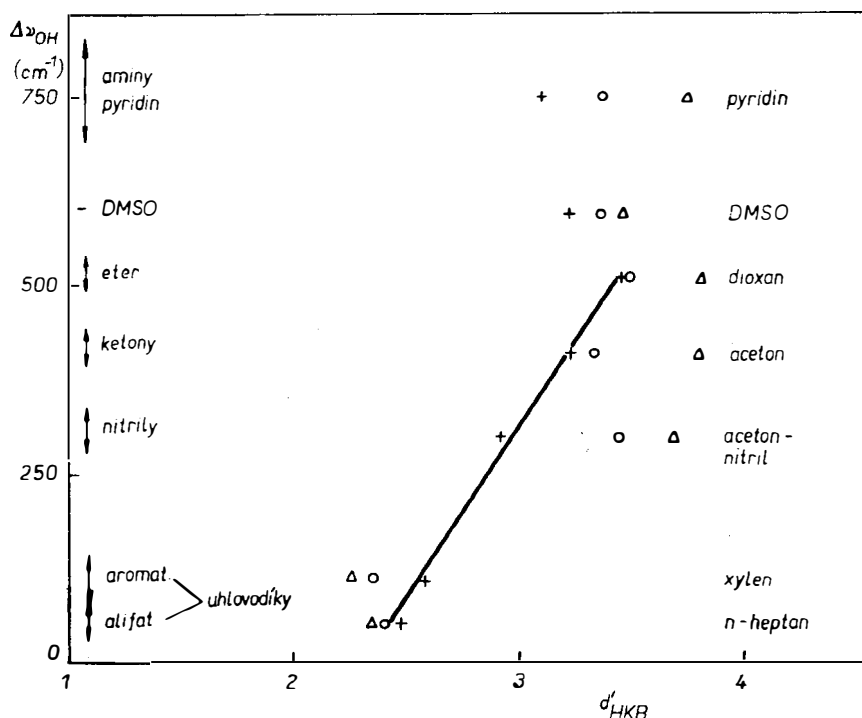
	SQ1	BaK4	BK7
H_2O	1,0	1,0	1,0
DPPG [14,5]	2,1	3,6	1,4
silikonový olej	2,3	4,1	4,4
OTS			1,0
kyselina olejová			3,0

DISKUSE

Studované kapaliny lze zařadit do jednotlivých skupin. Zařazení lze provést vzhledem k polaritě, ale také vzhledem k protonakceptorové schopnosti (obr. 6). Nepochopitelné látky (*n*-heptan, xylén) způsobují, nezávisle na složení skla, nejkratší trhlinky. Naproti tomu polární molekuly, u nichž je schopnost akceptoru protonů popř. akceptoru elektronů podstatně větší, způsobují delší trhlinky (obr. 4).

Chování molekul jako akceptoru protonů se projevuje kvantitativně v posunu frekvence $\Delta\nu_{\text{OH}}$ pozorovatelném v infračerveném spektru mezi volnými hydroxylovými skupinami a skupinami ovlivněnými vazbami vodíkových můstků [37, 38], přičemž přicházejí v úvahu OH-skupiny povrchové vrstvy skla (SiOH- , BOH- , OH-skupiny adsorbované vody v povrchové vrstvě). Rovněž chování akceptoru elektronů Lewisových kyselých center lze přesně zjistit spektroskopickým měřením v oblasti infračervené, např. posunem pásů $\nu(\text{C}=\text{O})$ — nebo $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ — při vzájemném působení s Lewisovými zásadami (ketony, nitrily) [38], [39]. Další možnosti kvantitativního zjištění EDA-chování spočívají na konceptu čísel donorů podle Gutmanna [40], [41], popř. na číslech vyvinutých Majsem [42]. Všechny tyto údaje jsou ve vzájemné přesné korelaci. Další korelace s kolorimetrickými daty (teplo smáčení) nalezl Hattori a spolupracovníci [43] při studiu alkalicko-boritých skel ve formě prášku. Je dále známo, že je povrchová energie oxidů snižována vzájemnými působeními PDA popř. EDA (2, 10). Zde je opět přímo zřetelná souvislost s mechanickými efekty. Při tom hrají zvláštní úlohu povrchově aktivní látky.

U předložené studie jsou pravděpodobná vzájemná působení PDA a EDA. Při tom jsou možná vzájemná působení s OH-skupinami povrchové vrstvy (gelová vrstva), jakož i s Lewisovými centry vzniklými lomem, jako jsou centra Si- , B- , $=\text{B-O-}$, $\equiv\text{Si-}\bullet$, která by bylo možné zjišťovat např. EPR-spektroskopií [44].



Obr. 6. Souvislost mezi hodnotami d'_{HKB} a schopností přijímat protony různých vybraných akceptorů protonů (vyjádřeno posunutím frekvence $\Delta\nu_{OH}$) u skel různého chemického složení (+ křemenné sklo, Δ -sklo BK-7, o-sklo BaK-4).

Tato poslední jsou účinná tím, že přetržené chemické vazby při lomu mají snahu se znovu nasýtit.

Při vysvětlení experimentálních zjištění jsou vedle vzájemných působení s povrchovými centry skla významné geometrické faktory ve spojení s mechanicko-chemickými účinky. Velké molekuly nemohou následkem svého objemu vnikat do malých trhlinek, popř. až ke špičce trhlinky. Z tohoto hlediska má ze zkoumaných sloučenin voda a snad ještě CH_3OH a CH_3CN zvláštní postavení. Ve srovnání se všemi ostatními sloučeninami s průměrem menším než 0,2 nm má nejmenší průměr molekul. Je proto možné bez obtíží vnikání do trhlinek. Při tom je třeba počítat s kapilární kondenzací. Pokud jde o chování PDA i EDA (tvorba koordinačních vazeb mezi Si a H_2O je dobře známa z objemové a povrchové chemie [45, 46]), je třeba zařadit molekulu vody do středu hodnot energie, o nichž se zde diskutuje. Kromě toho má úloha vody základní význam při trhání siloxanových můstků, stejně jako tím vyvolané pochody iontové výměny [47–50]. Vezmeme-li v úvahu na druhé straně rozměry molekul druhých sloučenin (již i *n*-alkyl skupina má průměr asi 0,5 nm), je pochopitelné, že pronikání molekuly obsahující takové skupiny ke hrotu trhlinky je problematické nebo zcela nemožné. Tak by mohlo být z těchto důvodů geometricky podmíněno zařazení kyseliny olejové a polyglykoletu DPPG [14, 5]. Zařazení ostatních povrchově aktivních látek (viz obr. 3 a 4) je velmi pravděpodobně podmíněno vodou přítomnou v těchto roztocích. Tyto roztoky měly

koncentrace mezi 50 % a 80 %. Zde má ve svrchu uvedeném smyslu obsažená voda zřejmě rozhodující vliv. Relativně malý rozměr trhlinky u pyridinu není dosud vysvětlen.

Pro rozdílné působení zkoumaných médií jsou rozhodující energetické i geometrické aspekty. „Makroskopické“ vlastnosti (difúze, viskozita, napětí na rozhraní) neprojevují, kromě glycerolu, žádné takové rozdíly, které by způsobovaly pozorovanou diferenci.

Předložené výsledky ukazují na velmi komplexní účinek různých kapalných prostředí na tvorbu a růst trhlinek ve sklech a v jedné skelně krystalické látce. Z toho plynou významná hlediska pro technologie mechanického opracování silikátových materiálů.

LITERATURA

- [1] Rebinder P.; Z. Phys. 72, 191 (1931).
- [2] Wolf K. L.; *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Svazek 2, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1959.
- [3] Smekal A.; *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 15, 106 (1936).
- [4] Smekal A.; *Naturwissenschaften* 30, 224 (1942).
- [5] Klemm W., Smekal A.; *Naturwissenschaften* 29, 710 (1941).
- [6] Ramsauer R.; *Glastechn. Ber.* 24, 239 (1951).
- [7] Wishmann F. G., Petzold A.; *Silikattechn.* 11, 151 (1960).
- [8] Kerkhof F., Schinker M.; *Glastechn. Ber.* 45, 228 (1972).
- [9] Richter H., Schinker M.; *Glastechn. Ber.* 50, 129 (1977).
- [10] Kerkhof F.; *Bruchvorgänge in Gläsern*. Verlag der Deutschen Glastechn. Ges., Frankfurt/M. 1970.
- [11] Westwood A. R. C., Goldheim D. L., Lye R. G.; *Phil. Mag., Ser. 8*, 16, 505 (1967).
- [12] Westbrook J. H., Jorgesen P. J.; *Trans. AIME* 233, 425 (1965).
- [13] Gunasekera S. P., Holloway D. G.; *Phys. Chem. Glasses* 14, 45 (1973).
- [14] v. Engelhardt W.; *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* 1942, Heft 2, 7.
- [15] Weyl W. A.; *Glass Sci. Bull.* 4, 89 (1946).
- [16] v. Engelhardt W.; *Naturwissenschaften* 33, 195 (1946).
- [17] Tamman G., Elsner v. Gronow H.; *Z. anorg. allg. Chem.* 201, 37 (1931).
- [18] Schieb G.; *Glas-Email-Keramo-Techn.* 2, 22 (1951).
- [19] Reitmayr F.; *Glastechn. Ber.* 39, 101 (1966).
- [20] Hillig W. B., Charles R. J. v knize: *High Strength Materials* (Ed. V. F. Zackay), str. 682 až 705. John Wiley, New York 1965.
- [21] Pahlitzsch G., Kern D.; *Feinwerktechnik* 72, 175 (1968).
- [22] Wapler H.; *Industrie-Diamanten-Rundschau* 2, 217 (1968).
- [23] Wiederhorn S. M.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 50, 407 (1967).
- [24] Wachtman jr. J. B.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 57, 50 (1974).
- [25] Freiman S. W., Mulville D. R., Mast P. W.; *J. Mater. Sci.* 8, 1527 (1973).
- [26] Steeger G.; *Einfluss polarer Flüssigkeiten auf das Langsambruchverhalten von Silikatgläsern*. Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1976.
- [27] Freiman S. W.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 58, 339 (1975).
- [28] Evans A. G.; *J. Mater. Sci.* 7, 1137 (1972).
- [29] Freiman S. W.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 57, 350 (1974).
- [30] Freiman S. W.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 57, 340 (1974).
- [31] Weidmann G. W., Holloway D. G.; *Phys. Chem. Glasses* 15, 116 (1974).
- [32] Bajkova L. G., Berstein V. A., Vitman F. F., Volovec L. D., Pugačev G. S., Puch V. P.; *Fiz. tverdogo tela* 10, 1315 (1968).
- [33] Evsejev V. D.; *Fiz. Chim. Stekla* 5, 159 (1979).
- [34] Roesler F. G.; *Proc. Phys. Soc. B* 69, 981 (1967).
- [35] Culf C. J.; *J. Soc. Glass Technol.* 41, 157-T (1957).
- [36] Moorthy V. K., Tooley F. V.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 39, 215 (1956).
- [37] Kiselev A. V., Lygin V. I.; *Infrakrasnija spektry poverchnosnich sojedinenij*. Nauka, Moskva 1972.
- [38] Winde H., Fink P., Köhler A.; *Z. Chem.* 17, 41 (1977).

- [39] Paul R. C., Chadba S. L.; J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1679 (1969).
- [40] Gutmann V., Hengge E.; *Allgemeine und anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [41] Gutmann V.; *Allgem. und Prakt. Chem.* 21, 289 (1970).
- [42] Maijs L. A.; *Latvijas PSR Zinatū Akad. Vestis, Chim. Ser.* 1972, 33.
- [43] Hattori M., Uemura N., Yoshinaga T.; *Phys. Chem. Glasses* 20, 65 (1979).
- [44] Achmed-Zade K. A., Zakrevskij V. A., Judin D. M.; *Fiz. Chim. Stekla* 2, 388 (1976).
- [45] Lidquist I.; *Inorganic adduct molecules of oxo-compounds*. Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1963.
- [46] Sommer L. H.; *Stereochemistry, mechanism and silicon*. McGraw Hill, New York 1965.
- [47] Ždanov S. P.; *Wiss. Beitr. Friedrich Schiller-Universität Jena* 1981, 33.
- [48] Boksay Z., Bouquet G.; *Phys. Chem. Glasses* 16, 81 (1975).
- [49] Boksay Z.; *Wiss. Beitr. Friedrich-Schiller-Universität Jena* 1981, 69.
- [50] Doremus R. H.; *Wiss. Beiträge Friedrich-Schiller-Universität Jena* 1981, 21.

К ВЛИЯНИЮ ЖИДКИХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА

Юрген Дитер Шнапп, Гаральд Винде, Гаральд Блобель и Магдалена Гладель

*Университет им. Фридриха Шиллера, секция технологии и секция химии
ГДР — 6900 — г. Йена*

Жидкие среды многосторонне влияют на механические свойства поверхности стекла. На рис. 1 видно механическое поведение на образованию изломов под влиянием различных органических жидкостей. В статье обсуждаются результаты исследований образования и роста трещин с помощью различных версий способом внедрения шарика (рис. 2) под влиянием нескольких водных растворов и жидкостей с разным протонно-акцепторным поведением.

Средняя сила $F_{\text{нкв}}$, которая является причиной конического излома Герпа, вызывает действие исследованных сред на субмикроскопическую концентрацию напряжений. Более высокие значения $F_{\text{нкв}}$ соответствуют более высоким пределам прочности на разрыв (рис. 3). В случае оптических стёкол SO I BaK 4 и BK 7 были заметны также при постоянной нагрузке (1000 N) отчётливые различия для возникающих длин трещин $d_{\text{нкв}}$ в зависимости от длительности нагрузки (рис. 4а—с). Влияние состава стекла на действие среды приведено на рис. 5. В случае исследованной стеклокерамики системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 4а) наряду с значительно низкой реактивностью действует механизм ограничения распространения трещин вследствие мелкокристаллической микроструктуры. Неполарные вещества (н-гептан, ксилен) — независимо от состава стекла — вызывают самые небольшие длины трещин. Полярные вещества, которые обладают более сильной протонно-акцепторной или электронно-донорной способностью, вызывают большие длины трещин. Протонно-акцепторная способность молекул соответствует смещению частоты инфракрасного поглощения $\Delta\nu_{\text{он}}$ между свободными и вследствие образования водородных мостиков связанными гидроксильными группами на поверхности. Оказывается, что существует соотношение между $\Delta\nu_{\text{он}}$ и $d_{\text{нкв}}$ (рис. 6). Наряду со взаимодействиями с поверхностными центрами стекла геометрические факторы имеют значение при объяснении экспериментальных данных, кроме того существуют механо-химические действия. Метод определения твердости вдавливанием шарика оказывается пригодным для изучения влияния сред. Из результатов получаются существенные выводы для технологии механической обработки силикатных материалов.

Рис. 1. Зависимость скорости распространения трещины $v_{\text{в}}$ стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ от энерговыделения $G_{\text{т}}$ в случае присутствия жидких сред: Область I: Экспоненциальное возрастание при значительно низких значениях $G_{\text{т}}$ чем в вакууме. Происходит химическая реакция в глубине трещины. Нижний предел энерговыделения для H_2O составляет около $1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Область II: Плато — образная переходная зона с небольшим возрастанием. Здесь явления переноса вещества в трещине оказываются причиной расширения трещины. Плато для H_2O лежит приблизительно при $10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$

Область III: Снова экспоненциальное возрастание до самой высокой скорости разрушения. Оказывается, что расширение трещины не зависит от присутствующей среды. 1 — вода, 2 — ацетон, 3 — *n*-бутанол, 4 — толуол, 5 — парафиновое масло, 6 — вакуум

Рис. 2. Принципы измерения для микроскопического наблюдения (продольный и ортогональный вид наблюдения) (а); световые микроскопические снимки конического излома Герца (ортогональный вид наблюдения) при различных нагрузках (б); сканирующий электронно-микроскопический снимок кольцевой трещины на поверхности стекла и схематическое изображение в геометрических условиях при вдавлении шарика (с, д).

Рис. 3. Влияние некоторых жидких сред на среднюю силу $F_{\text{НKB}}$ (стекло: ВК 7; $v = 300 \text{ N} \cdot \text{мин}^{-1}$; $R = 1,25 \text{ мм}$); v — скорость нагрузки, R — радиус шарика. а — диметилсульфоокисл; б — *n*-додецилфенилполигликолевый эфир $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{OH}$, $n = 14,5$ (DPPG(14,5)) с — ацетон; д — *n*-нонилфенилполигликолевый эфир, $n = 13$ (NPPG) разбавленный водный раствор ($c = 10^{-5}$ моль/л); е — пиридин; ж — эфир янтарной сульфокислоты г — NPPG, концентрат; з — $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$, разбавленный водный р.; и — DPPG (7,5), концентрат; л — ацетонитрил; к — диоксан; м — *n*-гептан; н — глицерол; п — DPPG (7,5); о — ксилен; р — H_2O ; г — мыло олеиновой кислоты с триэтаноламином (OTS), концентрат; р — $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$, водный раствор ($c = 10^{-3}$ моль/л); с — мыло смеси нафтеновых кислот с триэтаноламином (NTS), водный раствор ($c = 10^{-1}$ моль/л), водный раствор ($c = 10^{-3}$ моль/л).

Рис. 4. Зависимость средних длин трещин $d_{\text{НKB}}$ от длительности нагрузки t под влиянием жидких сред для кварцевого стекла и стеклокерамики системы $\text{LiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (а), для стекла ВК 7 (б) и ВаК 4 (с).

1 — алкилсульфонат (концентрат); 2 — алкиларилсульфонат (концентрат); 3 — H_2O ; 4 — диоксан; 5 — мыло олеиновой кислоты с триэтаноламином, концентрат; 6 — метанол; 7 — ацетон; 8 — диметилсульфоокисл; 9 — додецилполигликолевый эфир $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{OH}$, $n = 12,5$ (DPC (12,5)); 10 — пиридин; 11 — ацетонитрил; 12 — силиконовое масло; 13 — олеиновая кислота; 14 — ксилен; 15 — DPPG (14,5); 16 — *n*-гептан.

Рис. 5. Разное влияние жидких сред на длину трещин $d'_{\text{НKB}}$ в случае стекла различного химического состава: кварцевое стекло (+); ВК 7 (Δ) и ВаК 4 ($\bullet$).

Рис. 6. Изменение средних длин трещин $d'_{\text{НKB}}$ с протонно-акцепторной способностью различных протонных акцепторов в связи со смещением частоты валентного колебания $\Delta\nu_{\text{OH}}$ гидроксильной группы. в случае стекла различных тонов: кварцевое стекло (+); ВК 7 (Δ) и ВаК 4 ($\bullet$).

THE INFLUENCE OF FLUIDS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS

Jürgen Dieter Schnapp, Harald Winde, Harald Blobel and Magdalene Glatzel

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Technologie und Sektion Chemie, DDR-6900 Jena

Fluids influence the mechanical properties of the surface of glass in many ways. Fig. 1 shows the fracture mechanical effects of selected organic fluids. The article reports on the results obtained in a study of crack formation and crack propagation due to exposure to a number of aqueous solutions of surface active agents and fluids with various proton acceptor behaviour using several variants of the ball indentation method (Fig. 2).

The average stress $F_{\text{НKB}}$ leading to Hertzian cone cracking reveals the effect of the media tested on submicroscopic stress concentration (crack formation). A higher $F_{\text{НKB}}$ corresponds to a greater strength (Fig. 3). Marked differences in crack length produced with a constant load (1000 N) in relationship to the time of loading of optical glasses SQ 1 (Fig. 4a), BaK 4 (Fig. 4b) and BK 7 (Fig. 4c) can also be observed. The influence of glass composition on crack propagation is illustrated in Fig. 5. Owing to the fine crystalline structure and a significantly lower reactivity, a mechanism limiting crack propagation is effective in a $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass ceramic. Non-polar substances (*n*-heptane, xylene) produce the shortest cracks independently of glass composition. Polar molecules, in which the proton acceptor and/or electron donor ability is significantly more pronounced, cause longer cracks. The proton acceptor behaviour of the molecule

is reflected quantitatively by the shift in the IR frequency between free hydroxyl group and those with hydrogen bridge linkage. There is a correlation between $\Delta\eta_{OH}$ and d'_{HKB} (Fig. 6). In addition to exchange reactions with the surface centres, associated with physico-chemical effects, geometrical factors will be important for the explanation of the experimental results. The ball indentation method is well suited for the examination of the effects caused by the specific fluids. Important criteria for the mechanical technologies employed in the processing of silicate materials have been obtained from the experimental data.

Fig. 1. Crack propagation velocity v_B in a $Na_2O-CaO-SiO_2$ glass vs. specific fracture energy G_I for some selected fluids

I: Exponential slope for G_I values substantially lower than for vacuum. A chemical reaction takes place in the crack tip. The lower limit of fracture energy in water is about $1 J m^{-2}$.
II: Flat transition range: v_B is almost independent of G_I . The crack propagation rate is determined by media transport in the crack. The level range for water amounts to about $10^{-2} m s^{-1}$.
III: The experimental and vacuum curves coincide (exponential rise up to the maximum fracture velocity at about $10^3 m s^{-1}$). Crack propagation is practically independent of the ambient medium.

1 — water, 2 — acetone, 3 — n-butanol, 4 — toluene, 5 — paraffin oil, 6 — vacuum.

Fig. 2. Measuring principle of the microscopic (axial and orthogonal) examination (a), optical micrograph of a Hertzian cone crack (orthogonal) under different loads (b), SE micrograph of a surface ring crack (c) and the geometrical conditions of sphere indentation (c, d).

Fig. 3. Influence of selected liquid media on the mean value of F_{HKB} of BK 7 glass ($v = 300 N min^{-1}$; $R = 1.25 mm$). v : rate of loading; R : radius of the ball.

a — dimethylsulphoxide; b — n-dodecylphenylpolyglycol ether

$C_{12}H_{25}-\langle \rangle-(O-CH_2CH_2)_n-OH$ with $n = 14.5$ (DPPG (14.5)); c — acetone
d — nonylphenylpolyglycol ether with $n \approx 13$ (NPPG), dilute aqueous solution ($c = 10^{-5} mole/l$); e — pyridine; f — sulphoester of succinic acid; g — NPPG, concentrated; h — $C_{14}H_{29}OH$, dilute aqueous solution ($c = 10^{-8} mole/l$); i — DPPG 7.5, concentrated; j — methyl cyanide; k — diethylene dioxide (dioxane); l — n-heptane; m — propanetriol (glycerol); n — DPPG (7.5), aqueous solution ($c = 10^{-3} mole/l$); o — dimethylbenzene (xylene); p — H_2O ; q — oleic soap with triethanolamine, concentrated; r — $C_{14}H_{29}OH$, aqueous solution ($c = 10^{-3} mole/l$); s — soap of naphthenic acids with triethanolamine, aqueous solution ($c = 10^{-1} mole/l$).

Fig. 4. Dependence of the mean values of d'_{HKB} on the time of loading t in the presence of different liquid media for quartz glass and a glass ceramic of the $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ type (a), for BK 7 glass (b) and BaK 4 glass (c).

1 — alkylsulphonate (concentrated); 2 — alkylarylsulphonate (concentrated); 3 — H_2O ; 4 — diethylene dioxide (dioxane); 5 — oleic soap with triethanolamine, concentrated; 6 — methanol; 7 — acetone; 8 — dimethylsulphoxide; 9 — n-dodecylpolyglycolic ether $C_{12}H_{25}-(O-CH_2CH_2)_n-OH$ with $n = 12.5$ (DPG (12.5)); 10 — pyridine; 11 — methylcyanide; 12 — silicone oil; 13 — oleic acid (9-octadecenoic acid); 14 — xylene; 15 — DPPG (14.5); 16 — n-heptane.

Fig. 5. Influence of different fluids on the d'_{HKB} — value of glasses of various chemical composition (silica glass (+), BK 7 (Δ), BaK 4 (o)).

Fig. 6. Dependence of the d'_{HKB} — value and the proton acceptor behaviour of different proton acceptors (frequency shift $\Delta\nu_{OH}$) and glasses of various chemical composition (silica glass (+), BK 7 (Δ), BaK 4 (o)).

M. STÖRR: DIE KAOLINLAGERSTÄTTEN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK (Kaolínové ložiská NDR) Akademie-Verlag-Berlin, 1983, 226 str. 45,— M.

Německá demokratická republika ročně produkuje 400 kt plaveného kaolínu (ČSSR 550 kt), čo predstavuje 2,3 % celosvetovej produkcie tejto vzácnej univerzálnej suroviny. Monografia o kaolínových ložiskách NDR, ktorej autorom je významný geologický vedec Prof. Manfred Störr z Univerzity Greifswald, vyšla v edícii „Schriftenreihe für geologische Wissenschaften“, ktorú vydáva Geologická spoločnosť NDR (GGW).