

# VLIV OKOLNÍHO PROSTŘEDÍ NA DESTRUKČNÍ PROCESY V POVRŠÍCH SKEL

HARALD WINDE

*Friedrich-Schiller-Universität Jena, Section Chemie DDR, 6900 Jena*

Došlo 25. 1. 1988

*Při mechanickém namáhání skla vtlačováním Vickersova indentoru je stupeň rozrušení skla rozhodujícím způsobem ovlivňován okolním prostředím. Za přítomnosti vodných roztoků povrchové aktivních látek (tenzidů) je rozsah rozrušení skla v okolí vtisku větší než za přítomnosti minerálních olejů. Za přítomnosti vodných roztoků může docházet až k odprýskávání skla.*

## ÚVOD

Sklo jako technický materiál hraje důležitou roli a problémy souvisejícími s pevností skel se zabývá celá řada prací [1—5]. Ve většině z nich stojí v popředí zájmu fyzikální aspekty. Podstatně omezenější je počet prací, které se zabývají systematickým zkoumáním vlivu fyzikálně chemických procesů spojených s adsorpcí a molekulárními interakcemi v povrchu skla na jeho pevnost [6 až 9, 18]. Tyto otázky mají velký význam především z hlediska cíleného ovlivňování destrukčních procesů ve skle, které se uplatňují při obráběcích technologiích, zvláště pak při broušení a rozbrušování skla. Rebinder [10] ukázal již v roce 1931, že následkem sorpčních interakcí v povrchu skla dochází ke snížení povrchové energie, které má za následek usnadnění procesů vedoucích k rozrušování materiálu. V okruhu prací věnovaných tomuto tématu stojí na předním místě ty, které jsou věnovány studiu vlivu různých médií na rychlost šíření lomu ve sklech [8, 11]. Další oblast tvoří práce zabývající se destrukčními procesy při vtlačování indentoru do skla (diamantových hrotů — způsoby dle Vickerze a Knoopa či kuliček — postup dle Hertze) [9, 12], a dále procesy probíhajícími při rytí skla [13, 14, 18].

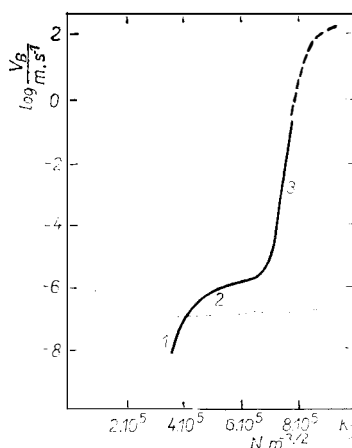
Podstata ovlivňování mechanických parametrů skla fyzikálně chemickými procesy spočívá ve spontánní interakci povrchu skla s obklopujícím médiem, jehož molekuly jsou v povrchu skla adsorbovány. Vlivem hydroxylových skupin, které jsou na povrchu skla přítomné ve formě silanolových skupin Si—OH, B—OH skupin a adsorbované vody, mohou prostřednictvím vodíkových můstků vznikat proton-akceptorové skupiny. Molekuly, které obsahují takovéto skupiny, vstupují do interakce s povrchem skla a jsou na něm fixovány. Rovněž je možný elektronový donor-akceptorový mechanismus. Ukazuje se při tom, že intenzita interakcí v rozhodující míře ovlivňuje výsledek mechanického rozrušování. Poměrně rozsáhlé množství experimentů bylo věnováno otázce rychlosti šíření lomu, která rovněž závisí nejen na velikosti působícího napětí, ale i na okolním prostředí. Působící napětí bývá obvykle vyjadřováno prostřednictvím tzv. faktoru intenzity napětí  $K_I$ , který souvisí s hodnotou působícího napětí a současně přihlíží k délce trhliny a geometrii tělesa.  $K_I^2$  je úměrný veličině  $G_I$  ( $N \cdot m^{-1}$ ), která charakterizuje intenzitu uvolňování elastické energie:

$$K_I^2 = EG_I, \quad (1)$$

kde  $E$  — modul pružnosti ( $N m^{-2}$ ),

index  $I$  charakterizuje způsob rozevírání trhliny (jednoduché otevírání trhliny).

Závislost rychlosti šíření lomu na faktoru intenzity napětí  $K_I$  je zachycena na obr. 1. Vyznačuje se třemi charakteristickými oblastmi. Nejprve rychlost šíření lomu s rostoucím napětím roste (oblast I), pak se mění pozvolněji (oblast II — tzv. plató) a při vyšších napětích opět roste (oblast III). Poloha plata a průběh strmých částí závislosti, zejména v oblasti I, jsou výrazně ovlivňovány přítomným médiem. Čím silnější je molekulární interakce média s povrchem skla, tím vyšší jsou hodnoty  $v_B$  v oblasti plata. V těchto případech již při malých hodnotách faktoru intenzity napětí  $K_I$  je dosahováno vysokých rychlostí šíření lomu. Naopak, při slabých interakcích (jak je tomu např. za přítomnosti uhlovodíků) jsou rychlosti šíření lomu při stejných hodnotách napětí řádově nižší. Nepřímo ovlivňují tato fakta i pochody při vtlačování indentoru do skla.



Obr. 1. Principiální průběh závislosti rychlosti lomu skel v závislosti na faktoru intenzity napětí.

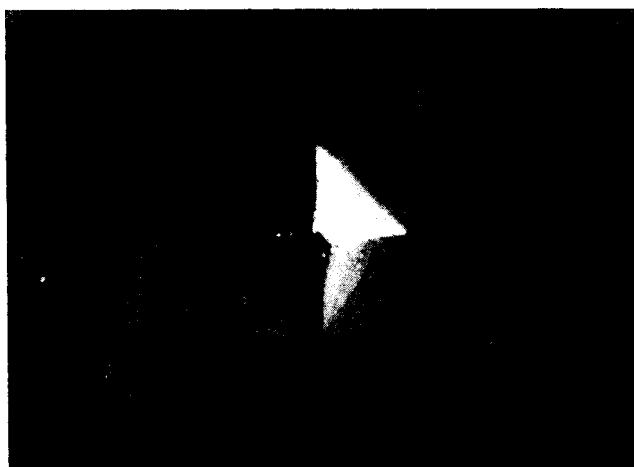
## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Měření byla prováděna pomocí Vickersova mikrotvrdoměru umožňujícího proměřování rozměrů vtisků a trhlin v jejich okolí. Vickersovy vtisky byly zkoumány u třech typů skel (SF, BK a ZK) a byly pořizovány za přítomnosti nevodné a vodné fáze. Ve formě nevodné fáze byly užívány minerální oleje (v tabulkách I, III, IV, V označené jako „uhlovodíky“), ve formě vodné fáze roztoky různých tenzidů, jejichž specifikace je uvedena v tabulce II.

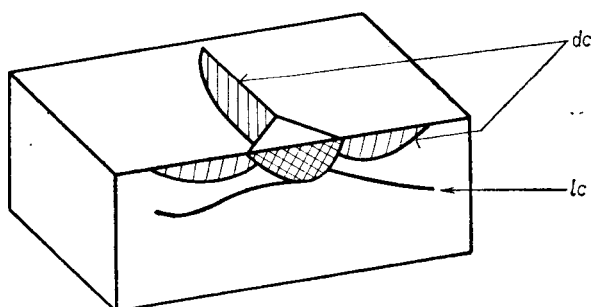
## VÝSLEDKY A DISKUSE

Vtlačování Vickersova indentoru je provázeno ireverzibilními přetvářecími procesy, které způsobují menší nebo větší poruchy v povrchu skla. Především je nutno se zmínit o různých druzích prasklin či trhlin. Rozlišujeme tzv. diagonální praskliny, které vycházejí z rohů vtisku indentoru a šíří se ve směru úhlopříček dál. Mohou též vznikat tzv. stranové nebo talířové trhliny (lateral cracks), probíhající hlouběji pod povrchem v okolí vtisku [19].

Typický vzhled diagonálních prasklin je zachycen na obr. 2. Obrázek 3 zachycuje tvar a polohu různých typů trhlin vznikajících při vniku Vickersova indentoru při relativně nízkých zatíženích (max. 2 N). Tak zvané radiální trhliny, které byly poprvé popsány Haganem a Swainem [15], se tvoří až po odlehčení zatížení a probíhají rovněž v diagonálním směru. Ukazuje se, že vytváření diagonálních prasklin a jejich délka je rozhodujícím způsobem ovlivněna přítomným médiem. Signifikantní rozdíly jsou pozorovatelné mezi vodnými a nevodnými médii. Voda zde hraje, podobně jako při lámání skla, důležitou roli. U Vickersových vtisků na borkorunových sklech jsme zjistili, že za přítomnosti uhlovodíků (byly užity různé minerální oleje) vznikající diagonální trhliny byly asi o 10 % kratší než za přítomnosti vodných roztoků obsahujících malé množství různých tenzidů (viz tabulka I). Ve formě tenzidů byly užity sloučeniny neiontového i iontového charakteru (viz tabulka II). Dále se ukázalo, že u tvrdších skel, jako jsou skla typu ZK nebo SQ, jsou relativní délky prasklin větší než u skel měkčích, jako např. u skel SF.



Obr. 2. Vickersovy vtisky na povrchu skla spolu s diagonálními trhlinami. (Za zhotovení snímků, autor děkuje panu Dr. G. Völkschovi.)



Obr. 3. Typy trhlin v blízkosti Vickersova vtisku na skla při malé zatěžovací síle; dc — diagonální trhliny, lc — laterální trhliny (lateral cracks).

Tabulka I

Změřené délky trhlin u Vickersových vtisků na různých sklech v závislosti na použitém prostředí (médiu); zatěžovací síla 1,6 N

| Typ skla                                                     | SF             | BK     | ZK    |
|--------------------------------------------------------------|----------------|--------|-------|
| Rozpětí měřených délek diagonálních trhlin ( $\mu\text{m}$ ) | cca 105        | 55—70  | 44—50 |
| Vliv prostředí:                                              | } téměř stejné |        |       |
| Uhlovodíky                                                   |                | 55—60  | 44—46 |
| Vodné roztoky tenzidů (tab. II)                              |                | cca 60 | 49—50 |

Tabulka II

Použité tenzidické systémy

|                                                                                                                                                                                              |                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Aniontové tenzidy</p> $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$<br>$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$<br>$\text{R}-\text{O}-\text{SO}^-\text{Na}^+$                       | <p>Alkylsulfonáty</p> <p>Alkylarylsulfonáty</p> <p>Alkylestery kyseliny sírové</p> |
| <p>Neiontové tenzidy</p> $\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$<br>$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \diagdown \\ \text{R}'' \diagup \end{array} \text{P}=\text{O}$ | <p>Alkyl-(aryl-polyglykolethery</p> <p>Alkylfosfinoxidy</p>                        |
| <p>Kationtové tenzidy</p> $\left[ \text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R}'' \end{array} \right]^+ \text{X}^-$                                                  | <p>Kvarterní amoniové sloučeniny</p>                                               |

Tyto výsledky lze interpretovat pomocí vztahu (2), uváděného Lawnem a Fullerem [16]:

$$F^2 = \frac{2\Gamma E}{\kappa} l^3, \quad (2)$$

kde  $\Gamma$  — měrná lomová energie ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ),

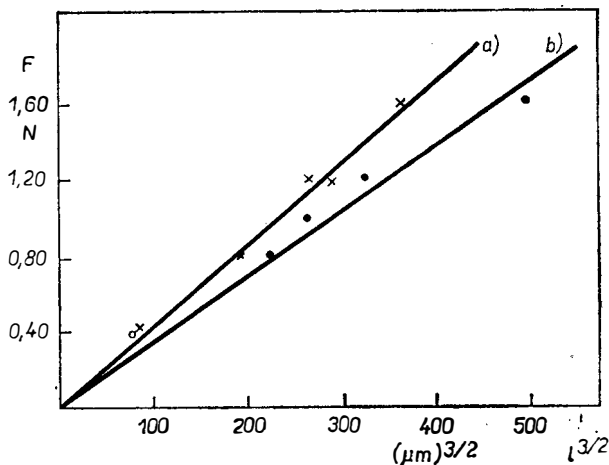
$E$  — modul pružnosti ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ),

$\kappa$  — Poissonova konstanta,

$l$  — délka trhliny (m),

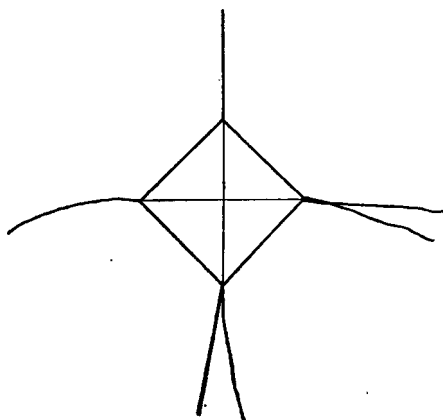
$F$  — zatěžovací síla (N).

Vztah (2) vystihuje závislost délky trhliny  $l$  a síly  $F$ . Různé hodnoty měrné lomové energie  $\Gamma$  se odrážejí v různých hodnotách směrnice přímek vynesných v souřadnicích  $F$  proti  $l^{3/2}$  (obr. 4). Obecně má přítomnost tenzidů ve vodných roztocích za následek snížení těchto směrnice. Přítomnost tenzidů ve vodném prostředí způsobuje tedy v porovnání s čistou vodou jakož i s uhlovodíky snížení lomové energie.



Obr. 4. Vztah mezi velikostí zatěžovací síly  $F$  a délkou diagonálních trhlin  $l$ , odpovídající závislosti LAWNA a FULLERA [16] za přítomnosti různých prostředí (a — čistá voda, b — vodný roztok tenzidů).

Zajímavý je i vznik různých typů diagonálních trhlin v závislosti na užitém médiu. Zatímco za přítomnosti uhlovodíkových prostředí vznikají pravidelně orientované diagonální trhliny vycházející z každého rohu vtisku, při vodných médiích vznikají trhliny nepravidelného tvaru. Tyto trhliny vykazují větší rozdíly v délkách a byla pozorována i různá rozvětvení a zdvojování trhlin, které rovněž často mění i směr (obr. 5). Často je celkový počet trhlin u jednoho vtisku větší než 4. Kvantitativně mohou být tyto rozdíly podchyceny rozptylem hodnot délek trhlin. V případě jednoho skla borkorunového typu je to patrné z tabulky III. Z devatenácti zkoumaných vodných systémů v porovnání s uhlovodíkovými systémy byly v 15 případech zjištěny signifikantně vyšší hodnoty rozptylu v délkách trhlin. Testování signifikance bylo provedeno pomocí  $F$ -testu. Na hladině významnosti  $\alpha = 0,01$  je statistická jistota výpovědi při těchto systémech 99,5 %.



Obr. 5. Nepravidelnosti při vzniku trhlin v blízkosti Vickersova vtisku za přítomnosti vodných roztoků tenzidů.

## Tabulka III

Rozptyly délek trhlin  $s_1$  u Vickersových vtisků v závislosti na typu skla a použitém prostředí (celkem prošetřován vliv 19 systémů na 2 typech skel, zatěžovací síla ve všech případech 1,6 N)

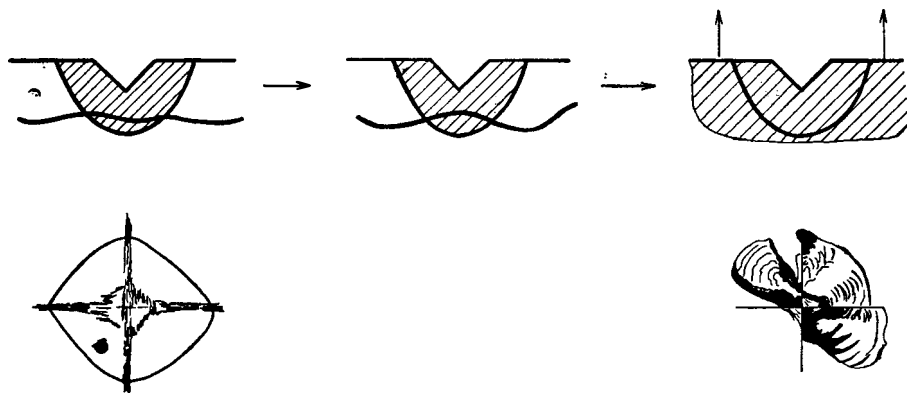
| Typ skla                                                                                                                                           | SF               | BK     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|
| Vliv prostředí:<br>Uhlovodíky<br>Vodné roztoky tenzidů                                                                                             | } nerozlišitelné | 1—2 μm |
|                                                                                                                                                    |                  | 2—5 μm |
| Statistická jistota s výroku (signifikance větších hodnot rozptýlů) byla: 99,5 % u 15 systémů, 99,0 % u 2 systémů, žádná signifikance u 2 systémů. |                  |        |

Poruchy v povrchu skla vznikající při vnikání Vickersova indentoru za přítomnosti vodných prostředí mohou jít až tak daleko, že dochází k odprýskávání skla a ke vzniku prohlubní mušlovitého tvaru (obr. 6). Prohlubniny tohoto typu byly

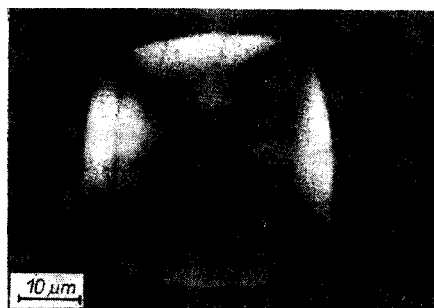


Obr. 6. Mušlovité praskliny vznikající v blízkosti Vickersova vtisku za přítomnosti vodných roztoků tenzidů.

pozorovány pouze za přítomnosti vodných médií, nikdy ne za přítomnosti uhlovodíků. Dále se ukázalo, že poškození popsaného typu se ve větší míře vyskytovalo u měkčích typů skel (např. SF) než u tvrdších. Tyto prohlubně vznikají zcela jistě jako důsledek růstu talířových trhlin spojeného s růstem trhlin diagonálních. Na obr. 7 je modelově znázorněn vznik mušlovité trhliny jako důsledek šíření podpovrchové talířové trhliny a trhlin diagonálních. Samotná talířová trhлина je znázorněna na obr. 8. Jelikož trhлина leží pod povrchem vtisku, je zde Vickersův vtisk neostří. Zviditelnění je možné dosáhnout vhodným osvětlením nebo naleptáním povrchu skla. Nejrozsáhlejší jsou talířové trhliny u měkkých skel (např. u těžkého flintového skla), nejmenší u tvrdých skel (např. ZK-skel). Analyzuje-



Obr. 7. Modelové vysvětlení vzniku muslovitých prasklin vzájemným působením různých typů trhlin v okolí Vickersova vtisku.



Obr. 8. Zobrazení talířové trhliny vzniklé v blízkosti Vickersova vtisku na skle.

me-li rozsah oblastí poškozených talířovými trhlinami v okolí Vickersova vtisku v závislosti na užitém médiu, dospíváme opět k charakteristickým rozdílům způsobeným jednotlivými médii. Tabulka IV zachycuje odpovídající hodnoty, které

Tabulka IV

Šíření talířových trhlin u Vickersových vtisků v závislosti na použitém médiu u skla BK (zatěžovací síla ve všech případech 1,6 N)

| Prostředí:                                                                                                                                                            | Relativní hodnoty rozsahu talířových trhlin<br>$a_{1,rel}$ : |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Uhlovodíky                                                                                                                                                            | $a_{1,rel, stř.} = 1,00$                                     |
| Vodné roztoky tenzidů                                                                                                                                                 | $a_{1,rel, stř.} = 1,20$<br>$a_{1,rel, max.} = 1,40$         |
| Statistická jistota s výroku (signifikance větších hodnot rozsahu talířových trhlin) byla: 99,95 % u 12 systémů, 97,5 % u 3 systémů, žádná signifikance u 1 systému). |                                                              |

byly získány na skle typu BK v různých prostředcích. Zřetelně je vidět, že i zde vodní média zapříčiňovala vznik rozsáhlejších talířových trhlin než média uhlovodíková. Významnost rozdílů mezi středními hodnotami byla kvantitativně hodnocena t-testem. Z patnácti užitých vodních systémů (médií) vykazovalo 12 signifikantní rozdíly středních hodnot velikostí talířových trhlin v porovnání s trhlínami vzniklými za přítomnosti uhlovodíků. Jelikož statistická hladina významnosti byla  $\alpha = 0,001$ , má odpovídající statistická jistota správnosti výroku o rozdílnosti velikosti trhlin hodnotu 99,95 %.

Další veličinou, kterou lze charakterizovat poruchy vzniklé při vnikání Vickersova indentoru do skla, je tzv. odpor proti vzniku trhlin [17]. Tato veličina se odvozuje z tzv. míry poškození definované jako

$$q = \frac{N_{\text{pošk}}}{N_{\text{celk}}} \cdot 100, \quad (3)$$

kde  $N_{\text{celk}}$  — celkový počet rohů vtisků,

$N_{\text{pošk}}$  — počet rohů vtisků doprovázených diagonálními trhlínami.

Odpor proti vzniku trhlin je pak definován zatěžovací silou, při níž  $q = 50$  %. Sledujeme-li tedy hodnoty  $q$  v závislosti na zatěžovací síle  $F$ , můžeme snadno tento odpor stanovit. Je pochopitelné, že velikost odporu proti vzniku trhlin je opět závislá na typu skla. Měkká skla vykazují menší a tvrdá skla větší hodnoty tohoto odporu. Ve vztahu k obklopujícím prostředím se ukazují i zde rozdíly. U skla BK, jehož odpor proti vzniku trhlin leží, vzhledem k jeho tvrdosti, ve střední části rozpětí, pohybují se hodnoty tohoto odporu kolem 196 mN za přítomnosti uhlovodíků. U vodných médií byly hodnoty odporu proti vzniku trhlin nižší. Stejná poškození jsou v těchto případech opět dosahována při nižších zatěžovacích silách, což je v souladu s jinými výše popsány jevy (viz též tabulka V).

Tabulka V

Odpor proti vzniku trhlin u dvou typů různých skel za přítomnosti různých prostředí

| Typ skla              | SF            | BK         |
|-----------------------|---------------|------------|
| Vliv prostředí:       |               |            |
| Uhlovodíky            | } $\ll 98$ mN | cca 196 mN |
| Vodné roztoky tenzidů |               | < 196 mN   |

## Z Á V Ě R

V předložené práci bylo ukázáno, že mechanické procesy probíhající při rozrušování povrchu skla jsou rozhodujícím způsobem ovlivňovány přítomným prostředím (médii).

Je to způsobeno sorpčními interakcemi mezi povrchem skla a molekulami přítomného média. Zvláštní roli přitom hrají molekuly vody. Tyto molekuly jsou nejen dobře adsorbovány povrchem skla, ale mohou napadat četnými chemickými reakcemi (praskání siloxanových můstků, iontově-výměnné procesy) mřížku



скла. Кроме того, молекулы воды очень подвижны. Эти факторы являются правдоподобно решающими для того, что при описанных разрушительных процессах обнаруживаются водные растворы тензидов наибольшей эффективности.

# Литература

- [1] Kerkhof F.: *Grundlagen der Festigkeit und des Bruchverhaltens von keramischen Werkstoffen, Handbuch der Keramik*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg/Brg. 1982.
- [2] Kerkhof F.: *Bruchvorgänge in Gläsern*, Verlag der Deutschen Glastechnischen Ges., Frankfurt/M. 1970.
- [3] Doremus R. H.: *J. Appl. Phys.* 47 (5), 1833 (1976).
- [4] Ishikawa H., Shinkai N.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 65 (8), C124 (1982).
- [5] Chermant J. Z., Osterstock F., Vadam G.: *Verres Réfract.* 33 (6), 843 (1979).
- [6] Doremus R. H.: *J. Appl. Phys.* 47 (2), 540 (1976).
- [7] Oka Y., Wahl J. M., Tomozawa M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 64 (8), 456 (1981).
- [8] Jaguin J. P., Zaganianis A.: *Verres Réfract.* 34 (4), 469 (1980).
- [9] Takata M., Tomozawa M., Watson E. B.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 65 (9), C156 (1982).
- [10] Rebinder P.: *Z. Phys.* 72, 191 (1931).
- [11] Dunker H. H.: *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
- [12] Schnapp J. D., Winde H., Blobel H., Glatzel M.: *Silikáty* 28 (3), 209 (1984).
- [13] Schinker M. G., Döll W.: *Glastechn. Ber.* 56 (6/7), 176 (1983).
- [14] Stahn D., Schinker M., Döll W., Sommer E.: *Glastechn. Ber.* 53 (9), 259 (1980).
- [15] Hagan J. T., Swain M. W.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 11, 2091 (1978).
- [16] Lawn B. R., Fuller E. R., Wiederhorn S. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59 (5/6), 193 (1976).
- [17] Petzold M., Grau P., Berg G., Fröhlich F.: *Silikattechnik* 35 (2), 44 (1984).
- [18] Schinker M. G., Döll W.: *Glastechn. Ber.* 56K, 390 (1983).
- [19] Menčík J.: *Proc. of XI-th Int. Congress on Glass, Vol. II*, 459—467, Prague 1977.

## ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ СРЕД НА ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ

Харальд Винде

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

В данной работе рассмотрено влияние различных жидких сред (углеводородов, водных растворов поверхностно-активных веществ) на процессы разрушения поверхности стекол на основе экспериментов с вдавливанием алмазной пирамиды по способу Виккерса. Прочность стекла существенным образом определяется физико-химическими процессами, которые связаны с адсорбцией и молекулярным взаимодействием на поверхности стекла. Механизмами взаимодействия для этого являются протонно-донорно-акцепторные связи и электронные донорноакцепторные связи адсорбированных молекул с поверхностью. Наряду с уменьшением поверхностной энергии наличие воды вызывает кроме того разрушение сетки стекла вследствие разрыва силоксановых связей и выщелачивания щелочных и щелочноземельных ионов. Влияние жидких сред в случае вдавливания пирамиды Виккерса особенно проявляется в увеличении длины диагональных трещин и расширении нарушенных зон вокруг отпечатка вследствие образования тарельчатых трещин. При взаимодействии различных видов трещин на поверхности стекла могут происходить процессы откалывания вследствие образования раковинистых изломов.

Поллярные среды, оказывающие сильное взаимодействие с поверхностью, по сравнению с неполярными средами обнаруживают более значительные эффекты.

Рис. 1. Качественный вид скорости излома стекол в зависимости от коэффициента интенсивности напряжений  $K_I$ .

Рис. 2. Отпечаток на поверхности стекла от вдавливания алмазной пирамиды по Виккерсу и образовавшиеся диагональные трещины.

(Автор выражает благодарность за фотосъемки доктору Фелкшу).

- Рис. 3. Виды трещин на поверхности стекла от вдавливания пирамиды по Виккерсу при низких нагрузках в процессе вдавливания;  $d_c$  — диагональная трещина,  $l_c$  — тарельчатая трещина.
- Рис. 4. Связь между силой вдавливания и длиной диагональной трещины 1 в соответствии с законом Лавна и Фуллера в наличии различных сред; ПАВ. а —  $H_2O$ ; б — раствор.
- Рис. 5. Нерегулярности на поверхности стекла при образовании трещин от вдавливания пирамиды по Виккерсу при наличии водных растворов поверхностно-активных веществ.
- Рис. 6. Разрушение на поверхности стекла в виде раковистого излома в результате вдавливания пирамиды по Виккерсу при наличии водных растворов поверхностно-активных веществ.
- Рис. 7. Модель для объяснения образования раковистого излома на поверхности стекла вследствие взаимодействия различных видов трещин при вдавливании пирамиды по Виккерсу.
- Рис. 8. Фото съемка тарельчатой трещины на поверхности стекла в результате вдавливания пирамиды по Виккерсу.

## THE EFFECT OF SURROUNDING MEDIUM ON THE DESTRUCTIVE PROCESSES IN THE SURFACE OF GLASS

Harald Wilde

*Friedrich-Schiller-Universität Jena, Department of Chemistry, 6900 Jena, GDR*

The paper deals with the effect of various liquid media (hydrocarbons, aqueous solutions of tensides) on the destructive processes taking place during penetration of the Vickers indenter into the surface of glass. The strength of glass is significantly affected by the physico-chemical processes associated with adsorption and molecular interactions between the glass surface and the respective medium. Proton and electron donor-acceptor interactions come into consideration. The presence of water decreases the surface energy of glass and subsequently impairs its structure by bringing about breaking up of siloxane bridges and elution of alkali ions. In the case of Vickers's impressions, the effect of the medium is manifested by increasing length of the diagonal cracks and by widening the zone where dish-type cracks arise in the neighbourhood of the indentation. Various combinations of diverse crack types in the surface of glass may even bring about creation of conchoidal fracture. Polar media, which are responsible for strong molar interaction, cause more extensive destructive effects.

- Fig. 1. Essential relationship between fracture velocity of glass and the stress intensity factor.
- Fig. 2. Vickers indentations in the surface of glass with diagonal cracks (the author thanks Dr. G. Volksh for the execution of the micrographs).
- Fig. 3. The types of cracks close to Vicker's indentation in the surface of glass by a small loading. force,  $d_c$  — diagonal cracks,  $l_c$  — lateral cracks.
- Fig. 4. Loading force  $F$  vs. the length of diagonal cracks, corresponding to Lawn and Fuller relationship (16) in the presence of various media; а — pure water, б — aqueous solution of a tenside.
- Fig. 5. Irregularities during crack formation close to Vickers's indentation in the presence of aqueous tenside solutions.
- Fig. 6. Conchoidal fracture arising close to Vickers's indentation in the presence of aqueous tenside solutions.
- Fig. 7. Model explanation of the formation of conchoidal fracture due to mutual effect of various types of cracks in the neighbourhood of Vickers's indentation.
- Fig. 8. Representation of a dish-type crack formed close to Vickers's indentation in glass.