

IGF7 - VII Convegno Nazionale

Gruppo Italiano Frattura

Firenze, 13 - 14 giugno 1991

**ANALISI DELL'EFFETTO DELLA PROFONDITA' DI ATTACCO
SULLA RESISTENZA A FRATTURA
DI BARRETTE DI VETRO SODICO-CALCICO
MEDIANTE UN APPROCCIO STATISTICO**

V.M. Sglavo e R. Dal Maschio

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali

Università degli Studi di Trento

via Mesiano 77, 38050 TRENTO

SOMMARIO

E' noto che la resistenza del vetro è collegata ai difetti di superficie.

Un metodo diffuso, utilizzato per recuperare una gran parte della resistenza pristina del vetro, consiste nel sottoporlo ad un attacco con acido fluoridrico.

Asportando in questa maniera fino a circa 50 μm di spessore si ottengono degli incrementi di resistenza ben spiegabili mediante il modello I di Proctor, basato sulla riduzione della profondità del difetto critico superficiale.

Aumentando lo spessore di vetro asportato, si hanno incrementi di resistenza superiori, in conseguenza all'arrotondamento dell'apice della cricca, fino ad arrivare al punto in cui la resistenza non manifesta ulteriori aumenti.

Nel presente lavoro sono stati elaborati statisticamente oltre cento valori di resistenza di barrette di vetro sodico-calcico alle quali sono stati asportati con acido fluoridrico circa 200 μm di spessore.

L'analisi di tali dati ha permesso di fare alcune considerazioni a riguardo dei fattori di concentrazione degli sforzi corrispondenti ai cosiddetti difetti di volume.

1. Introduzione

La resistenza a frattura del vetro é collegata con i difetti superficiali. Da questi infatti si generano le superfici di frattura quando il campione viene posto in tensione. Un metodo diffuso per recuperare una gran parte della resistenza pristina é quello di attaccare il vetro con soluzioni di acido fluoridrico. In questo modo si possono raggiungere valori di resistenza anche 15 volte superiori a quelli misurati su campioni non attaccati.

Proctor [1] ha proposto due modelli per spiegare il processo di aumento di resistenza: il primo basato sulla riduzione di lunghezza della cricca critica, il secondo riferito invece all'arrotondamento dell'apice della cricca stessa. Pavelchek e Doremus [2], a loro volta, hanno presentato un modello nel quale venivano combinati sia l'effetto relativo alla riduzione di lunghezza che quello corrispondente all'arrotondamento dell'apice del difetto. Roach e Saha [3,4] hanno confermato sperimentalmente le ipotesi di Proctor riuscendo a dare una consistenza numerica alle teorie formulate nei lavori precedenti.

Nei loro articoli, in accordo allo schema di Proctor, che, nel modello I, attribuisce l'aumento di resistenza soltanto alla riduzione in lunghezza delle cricche superficiali, essi collegano innanzitutto la resistenza a frattura alla profondità di attacco. Definendo c_B la semilunghezza del difetto critico di volume e c_{0S} la profondità iniziale del difetto critico superficiale, la resistenza a frattura $\sigma_{fl}(\delta)$ è data dalla relazione:

$$\sigma_{fl}(\delta) = \frac{Y_S K_{Ic}}{\sqrt{\pi (c_{0S} - \delta)}} \quad (1a)$$

se $(c_{0S} - \delta) > c_B$, oppure

$$\sigma_{fl}(\delta) = \sigma_{fB} = \frac{Y_B K_{Ic}}{\sqrt{\pi c_B}} \quad (1b)$$

se $(c_{0S} - \delta) < c_B$, dove K_{Ic} é il fattore critico di intensificazione degli sforzi, δ la profondità di attacco, Y il parametro geometrico relativo

alla forma del difetto, mentre i pedici S e B corrispondono rispettivamente a superficie e volume.

I risultati sperimentali di Saha [4] sono in accordo con tale modello per gli stadi iniziali del processo di aumento di resistenza, fino ad una profondità di attacco di circa 50 μm .

Il modello II di Proctor, che attribuisce l'aumento di resistenza all'aumento del raggio di curvatura all'apice del difetto, si basa sulla relazione

$$\sigma_{fII}(\delta) = \frac{\sigma_T}{1 + 2 \sqrt{\frac{c_0}{\rho_0 + \delta}}} \quad (2)$$

dove σ_T è la resistenza teorica del materiale, $\sigma_{fII}(\delta)$ è la resistenza a frattura e ρ_0 il raggio iniziale dell'apice della cricca, normalmente trascurato rispetto a δ .

Per tener conto dell'esistenza dei difetti di volume, l'eq. (2) si applica se

$$\frac{\sigma_T}{1 + 2 \sqrt{\frac{c_0}{\rho_0 + \delta}}} < \sigma_{cB}.$$

Altrimenti $\sigma_{fII}(\delta)$ è uguale a σ_{fB} .

I risultati sperimentali di Roach e Saha [3,4] mostrano che, a partire dai 50 μm sopraccitati, la resistenza aumenta in maniera marcata fino a circa a 200 μm di profondità di attacco; da questo punto in poi essa si mantiene tuttavia indipendente da δ . Tale ultimo dato è stato attribuito da Saha [4] alla presenza di difetti intrinseci del vetro, ovvero dei cosiddetti difetti di volume, fatto che anche Proctor, diversi anni prima, aveva ipotizzato [1].

In un altro lavoro [3], Roach e Cooper hanno criticato il classico fattore di concentrazione dello sforzo di Inglis proposto da Proctor per il processo di arrotondamento dell'apice del difetto,

$$\beta = 2 \sqrt{\frac{c_0}{\delta}} \quad (3)$$

fornendo un'altra espressione più vicina all'evidenza sperimentale di cavità emisferiche presenti ad elevate profondità di attacco. Tuttavia, sfortunatamente, i dati sperimentali presentati da Roach [3] presentano uno scarto quadratico medio molto elevato ($\pm 20\%$), a profondità di attacco maggiori di $100 \mu\text{m}$, per cui è risultato difficile un paragone tra le due espressioni.

Nel presente lavoro viene proposto un approccio differente: i dati sperimentali di resistenza a rottura di campioni non rivestiti preventivamente con un film plastico sono stati elaborati mediante un metodo statistico. Gli autori pensano che il film plastico applicato sui campioni da Proctor e Roach [1,3,5], dopo l'attacco chimico, minimizzasse l'effetto della velocità di carico ma influisse anche sulle condizioni superficiali durante la prova di flessione in quattro punti, soprattutto nel campo delle alte resistenze. Seguendo un approccio di tipo statistico è stato possibile concentrare l'attenzione sui valori di resistenza più elevati con l'obiettivo di dare conferma a ciò che Roach e Cooper chiamano difetti di volume e di caratterizzare questa famiglia di difetti nei riguardi del fattore di concentrazione degli sforzi.

2. Parte sperimentale

Alcune barre di vetro sodico-calcico (AR Schott - Ruhrglass GmbH) con un diametro di $7.0 \pm 0.5 \text{ mm}$ sono state tagliate in pezzi di circa 10 cm di lunghezza. Questi sono stati ricotti ad una temperatura di 520°C per 24 h per rimuovere ogni eventuale tensione residua. Tutte le barrette sono state poi pulite in una soluzione di acido cromico per 10 minuti e quindi attaccate in una soluzione di acido fluoridrico (20 wt%) per differenti intervalli di tempo. Le barrette di vetro venivano sostenute da un portacampioni in polietilene durante la fase di attacco, immerse in un bagno mantenuto in agitazione ed alla temperatura costante di 35°C .

Subito dopo l'attacco chimico, le barrette sono state lavate con acqua distillata ed acetone, quindi immediatamente testate. Di ogni campione veniva misurato il diametro prima e dopo la fase di

attacco. I campioni sono stati testati mediante una prova di flessione in quattro punti: la distanza fra gli appoggi esterni ed interni era rispettivamente di 70 e di 20 mm. Ogni prova è stata condotta ad una velocità di carico di 90 MPa/s (23°C, 60% RH).

3. Risultati e discussione

Per effettuare un'elaborazione statistica dei dati di resistenza è stata avanzata l'ipotesi che, nell'intervallo di profondità di attacco qui considerato, la distribuzione di resistenza non sia influenzata dai differenti valori di δ . Inoltre, per minimizzare la differenza di diametro tra campioni con bassa ed alta profondità di attacco si è cercato di usare barre con differenti diametri iniziali.

E' stata assunta una funzione di distribuzione di Weibull [6] relativa alla superficie per correlare la probabilità cumulativa di rottura, P , all'area, A , soggetta a sforzo di trazione, σ :

$$P = 1 - \exp \left[- \int_A \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dA \right] \quad (4)$$

dove m ed σ_0 rappresentano il modulo di Weibull e la costante di normalizzazione.

In questa situazione sperimentale, flessione in quattro punti di barre cilindriche, l'eq. (4) diventa:

$$P = 1 - \exp \left[-K A \left(\frac{\sigma_M}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (5)$$

dove:

$$K = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi (\sin \xi)^m d\xi \quad (5a)$$

$$A = \pi r L \quad (5b)$$

$$\sigma_M = \frac{4 F l}{\pi r^3} \quad (5c)$$

essendo L la distanza fra gli appoggi interni, l la distanza fra gli appoggi interni ed esterni, F il carico applicato su ogni appoggio ed r il raggio delle barre.

Le resistenze sono state ordinate in ordine crescente, dalla più bassa alla più alta, assegnando a ciascuna di esse una probabilità di rottura, P , basata sulla posizione da esse occupata (n) nella distribuzione ordinata secondo l'espressione [7]:

$$P(\sigma) = \frac{n}{N+1} \quad (6)$$

dove N è il numero totale di dati, pari a 132. L'eq. (5) può essere trasformata nell'equazione di una retta sostituendo a P e σ_M le variabili $\ln(1/(1-P))$ e $\ln \sigma_M$.

I dati sperimentali elaborati in tale maniera sono diagrammati in Fig. 1. Risulta evidente una distribuzione bimodale delle resistenze a rottura. Perciò si può affermare che i nostri campioni presentano due differenti classi di origini di frattura: alcuni campioni si sono rotti per difetti che chiameremo di tipo "A", gli altri per difetti di tipo "B".

Seguendo quanto proposto da Johnson [7], chiamiamo P_A e P_B le probabilità di rottura associate alle due famiglie di difetti A e B e P_T la probabilità globale di rottura. Nell'ipotesi che possa essere applicata ad entrambe le popolazioni una distribuzione di Weibull superficiale a due parametri, è stato calcolato, per mezzo del metodo del Simplexso [8] applicato a funzioni non lineari, il minimo assoluto della funzione:

$$sum(\sigma) = \sum |P_T - P(\sigma)| \quad (7)$$

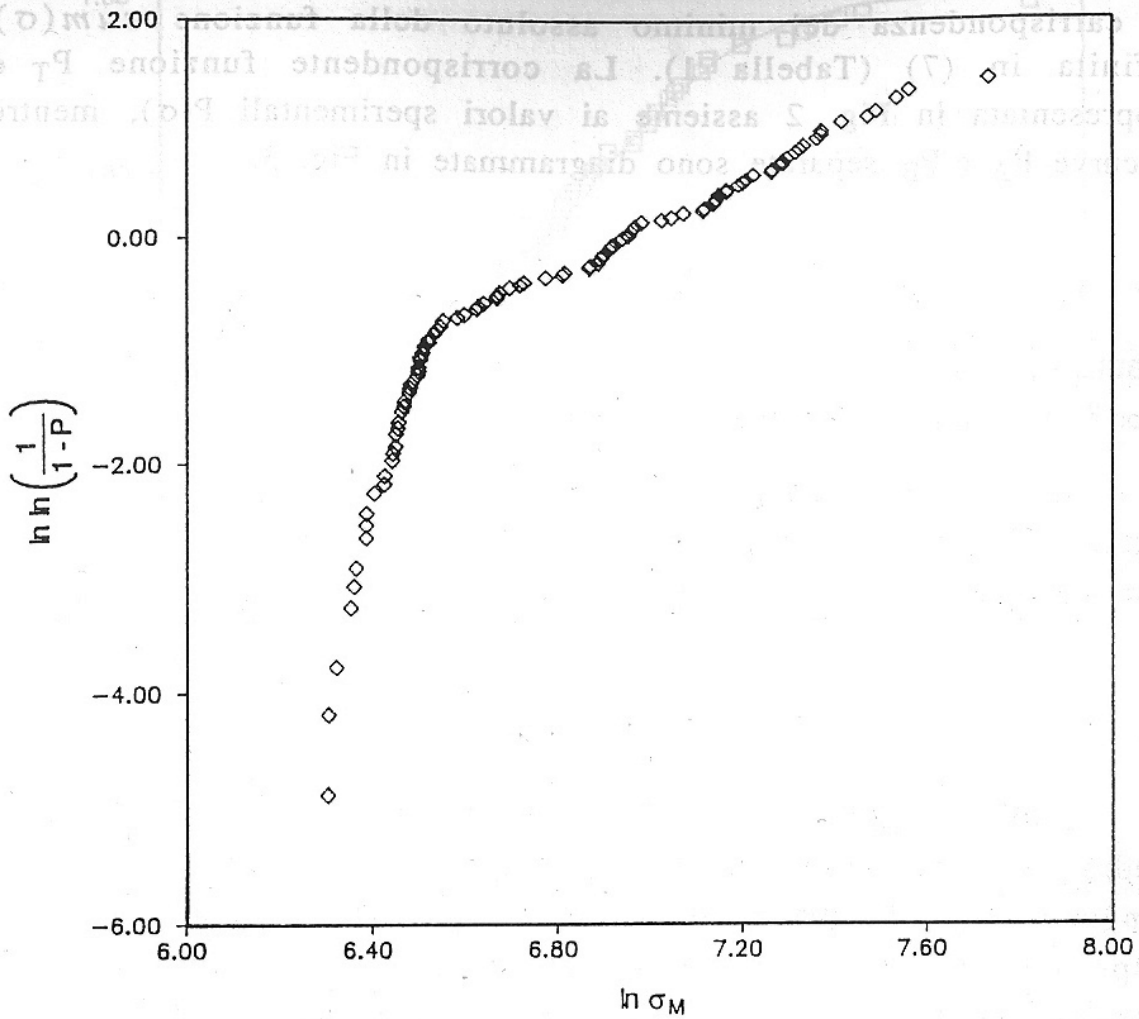


Figura 1.

Diagramma di Weibull relativo ai dati sperimentali di resistenza a frattura.

dove la sommatoria si intende estesa a tutti i valori di resistenza.

E' stata fatta l'ipotesi di due distribuzioni di difetti superficiali parzialmente concorrenti. Definendo quindi con la lettera A la distribuzione di difetti esistenti in tutti i campioni e con B la distribuzione dei difetti presente solo in una frazione (π_B) di essi, la probabilità totale di rottura risulta essere:

$$P_T = (1 - \pi_B)P_A + \pi_B[1 - (1-P_A)(1-P_B)] \quad (8)$$

essendo P_A e P_B definite esattamente come nell'eq. (5).

Sono stati calcolati i valori dei parametri, π_B , m_A , m_B , s_{0A} e s_{0B} in corrispondenza del minimo assoluto della funzione $sum(\sigma)$ definita in (7) (Tabella 1). La corrispondente funzione P_T è rappresentata in Fig. 2 assieme ai valori sperimentali $P(\sigma)$, mentre le curve P_A e P_B separate sono diagrammate in Fig. 3.

TABELLA 1

Valori calcolati dei parametri presenti nell'eq. (8).

π_B	s_{0A} [MPa]	s_{0B} [MPa]	m_A	m_B
0.33	90.24	426.00	3.52	22.49

Sembra ragionevole attribuire la distribuzione A (con valore medio della resistenza più elevato) a quelli che in altri lavori [3,4] vengono definiti "difetti di volume", pensando anche all'elevata dispersione dei dati già rilevata in questo range di resistenze; la distribuzione B, molto meno dispersa, viene correlata a difetti creati durante l'attacco chimico o la manipolazione delle barre [2,5]. Con queste ipotesi la distribuzione B può essere messa da parte e l'attenzione concentrata solo sulla distribuzione A a più alta resistenza. La funzione P_A va quindi vista come la probabilità cumulativa di rottura dei nostri campioni come se fosse presente solo la distribuzione di difetti del tipo A.

Non si può negare che i valori di resistenza ottenuti siano influenzati dalla fatica, come ben evidenziato da Roach e Cooper [5]. E' stata calcolata la resistenza inerte, in assenza di crescita sub-critica del difetto, per mezzo dell'equazione [9]:

$$\sigma_{Ic} = \left[\frac{B K_{Ic}^{n-2} (n-2) \sigma^{n+1}}{2 (n+1) \sigma} \right]^{\frac{1}{n-2}} \quad (9)$$

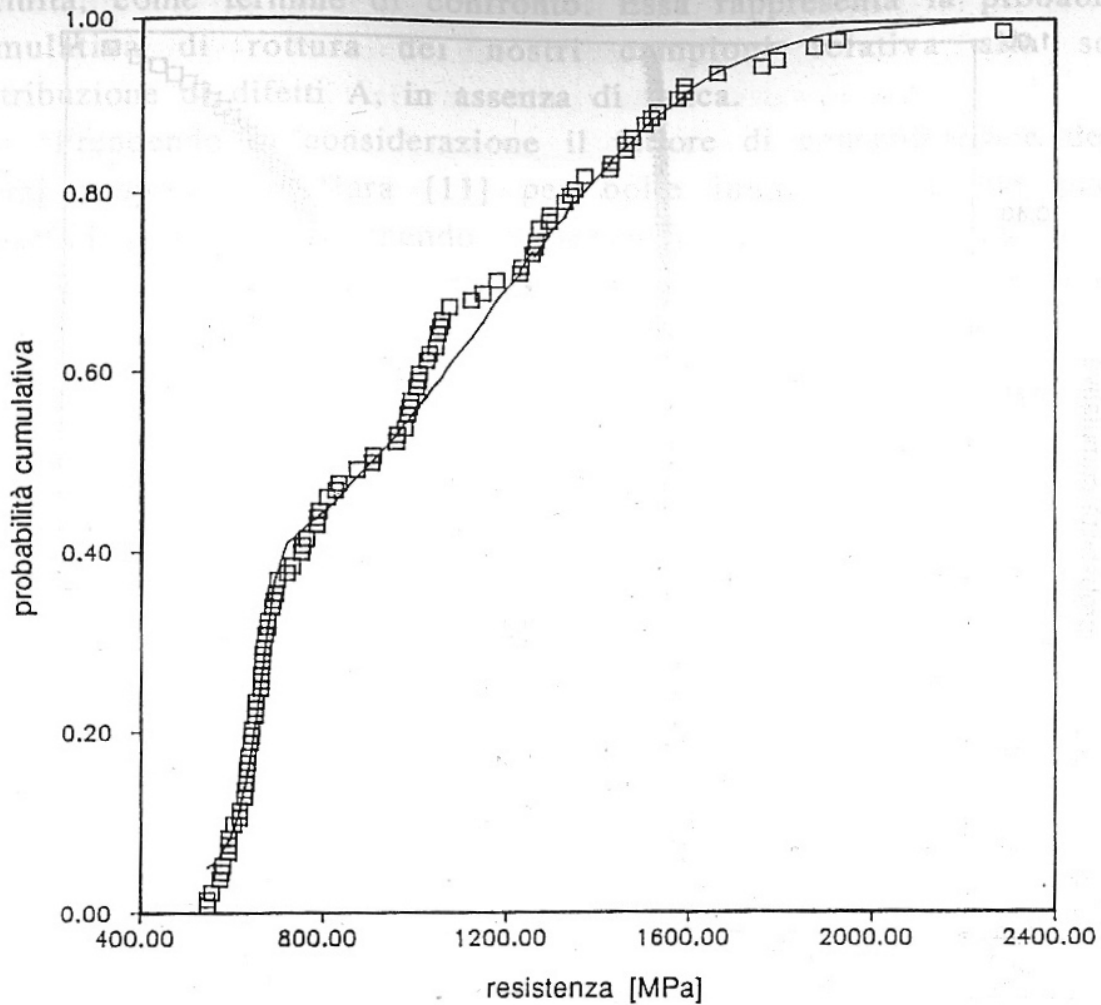


Figura 2.

Diagramma della probabilità cumulativa di frattura in funzione della resistenza: i simboli (□) rappresentano i dati sperimentali mentre la curva continua rappresenta la funzione interpolante.

dove B ed n sono i valori caratteristici della funzione di velocità di avanzamento della cricca:

$$v = \frac{B}{Y^2} K_I^n \quad (10)$$

essendo Y una costante geometrica, σ la resistenza in presenza di fatica, $\dot{\sigma}$ la velocità di applicazione del carico e K_I il fattore di

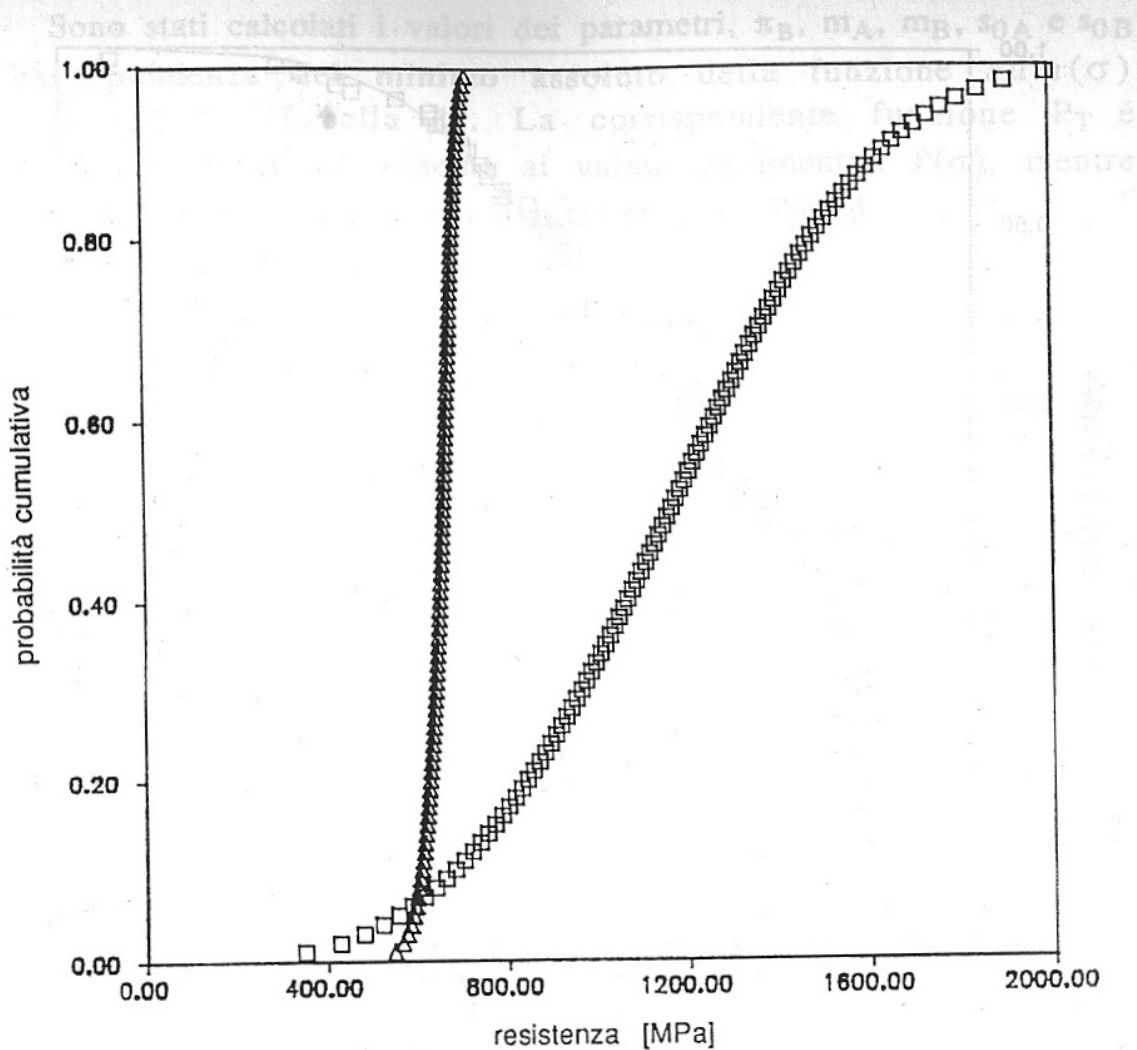


Figura 3.

Diagramma delle probabilità cumulative di frattura per le due distinte distribuzioni, A (□) e B (Δ).

intensificazione degli sforzi.

I valori di n e B sono stati dedotti dai dati sperimentali di Roach e Cooper [5] utilizzando l'eq. 9, con l'ipotesi che i difetti nei nostri campioni siano geometricamente simili (ovvero presentino uno stesso valore di Y). Il valore calcolato per n (=12.9) non è sorprendente: anche Dabbs e Lawn [10] hanno riscontrato una più elevata sensibilità alla fatica dei difetti sottosoglia rispetto a quelli ben sviluppati.

La distribuzione delle resistenze in assenza di fatica è mostrata in Fig. 4 assieme alla distribuzione P_A , precedentemente

definita, come termine di confronto. Essa rappresenta la probabilità cumulativa di rottura dei nostri campioni relativa alla sola distribuzione di difetti A, in assenza di fatica.

Prendendo in considerazione il fattore di concentrazione degli sforzi proposto da Hara [11] per bolle intersecate da un piano superficiale (fig.5) e tenendo presente la resistenza intrinseca del vetro sodico-calcico pari a circa 3.4 GPa [11], é possibile fare alcune considerazioni circa la distribuzione dei difetti così evidenziati:

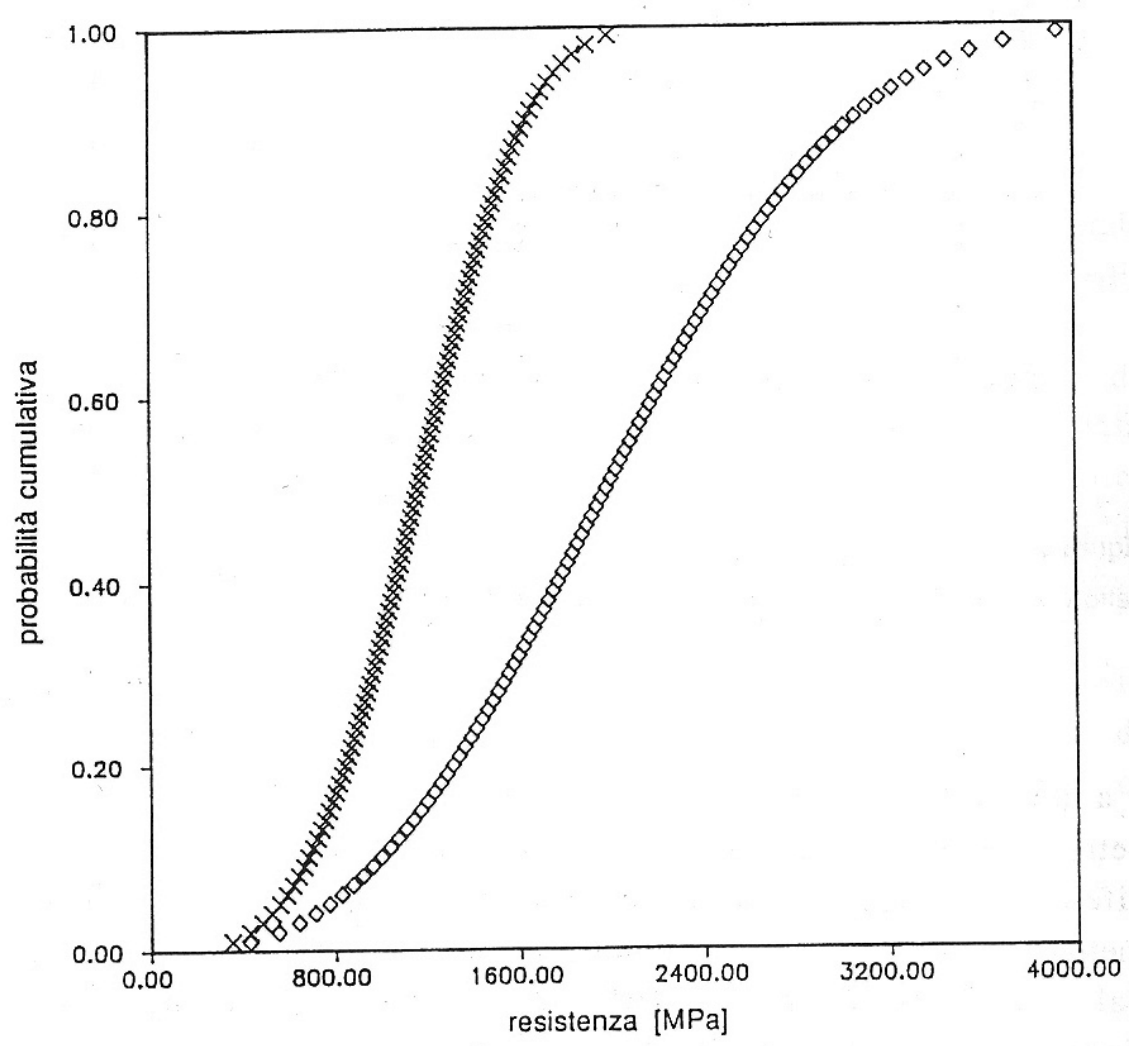


Figura 4. Diagramma della probabilità cumulativa di frattura (◇) dei campioni esaminati in assenza di fatica: é riportato anche, per confronto, il diagramma della funzione $P_A(X)$.

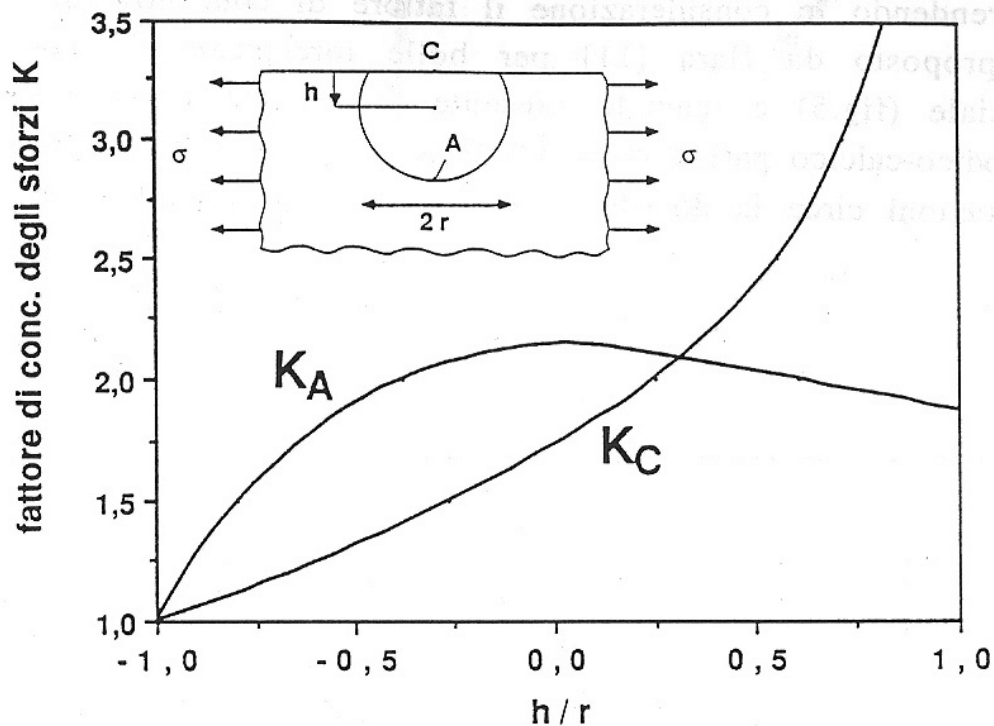


Figura 5.

Fattore di concentrazione degli sforzi per bolle intersecate da un piano superficiale [11].

- a differenza di Roach e Cooper, che hanno studiato delle barre di vetro precedentemente sottoposte ad indentazione al fine di avere difetti controllati, noi abbiamo focalizzato l'attenzione, mediante un metodo statistico, su una famiglia di difetti intrinseci, che emergono dal bulk all'aumentare della profondità dell'attacco chimico, riconosciuti anche da Roach e Cooper [3,4] come microbolle preesistenti nel vetro;
- ogni valore della nostra distribuzione di resistenze (Fig. 4) corrisponde ad una diversa configurazione geometrica caratterizzata da un differente fattore di concentrazione degli sforzi;

- il confronto fra la distribuzione dei dati sperimentali ed il valore della resistenza pristina del vetro porta a dei fattori di concentrazione degli sforzi che, attraverso la Fig. 5, sono riconducibili a delle configurazioni del tipo di quelle rappresentate nella stessa Fig. 5, in precedenza già avanzate ipoteticamente da Roach e Cooper [3];

- l'elevata dispersione dei dati di resistenza, nell'intervallo di profondità di attacco qui considerato, mostrata in altri precedenti lavori [1,3,4], sembra poter essere considerata un limite intrinseco del materiale, collegato alla varietà di possibili difettosità che di volta in volta emergono dal bulk, come d'altra parte ipotizzato da Roach [3].

4. Conclusioni

E' stata condotta un'elaborazione statistica di dati sperimentali di resistenza di barrette di vetro sodico-calcico, attaccate con HF, con profondità di attacco compresa tra 100 e 250 μm .

L'analisi statistica ha permesso di separare due famiglie di differenti difetti di cui una, a più bassa resistenza media, è stata attribuita a difetti generatisi durante l'approccio sperimentale, mentre l'altra è stata attribuita a quelli che Cooper chiama difetti di volume ovvero a microbolle che emergono dal bulk a causa dell'attacco chimico.

Questo approccio ha permesso di caratterizzare sia geometricamente che meccanicamente, in particolare dal punto di vista del fattore di concentrazione degli sforzi, questa famiglia di difetti.

5. Bibliografia

- [1] B. Proctor, Phys.Chem.Glasses, 3[1] (1962) 7;
- [2] E.K. Pavelchek e R.H. Doremus, J.Mater.Sci., 9[11] (1974) 1803;

- [3] D.H. Roach e A.R. Cooper, in Strength of Inorganic Glass, edited by C.R. Kurkjian, Plenum Press, New York, 1985, pp. 185 - 195;
- [4] C.K. Saha e A.R. Cooper, J.Amer.Ceram.Soc., 67[8] (1984) C158;
- [5] D.H. Roach e A.R. Cooper, J.Amer.Ceram.Soc., 69[7] (1986) C153;
- [6] W. Weibull, Royal Swedish Academy of Eng. Sci. Proc., 151 (1939) 1;
- [7] C.A. Johnson, in Fracture Mechanics of Ceramics, vol. 2, edited by R.C. Bradt, D.P.H. Hasselmann and F.F. Lange, Plenum Press, New York, 1974, pp. 365 - 386;
- [8] J.A. Nelder e R. Mead, Computational J., 7 (1965) 308;
- [9] S.M. Wiederhorn, A.G. Evans, E.R. Fuller and H. Johnson, J.Amer.Ceram.Soc., 57[7] (1974) 319.
- [10] T.P. Dabbs and B.R. Lawn, J.Amer.Ceram.Soc., 68[11] (1985) 563;
- [11] M. Hara, Glastechn. Ber., 61 (1988) 7.