

خوردگی در شیشه

هادی عادل خانی

پژوهشکده فیزیک پلاسما و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

adelkhani@hotmail.com

چکیده: شیشه به عنوان یک ماده پر کاربرد در صنایع مختلف شناخته می‌شود. علی‌رغم تصور موجود مبنی بر پایداری شیشه در محیط‌های مختلف و عدم خوردگی شیشه، واقعیت این است که شیشه نیز به دلیل انجام واکنش‌های شیمیایی مخرب، دچار خوردگی می‌شود. شرایط محیطی، ترکیب شیمیایی و ساختار شیشه بر میزان خوردگی شیشه تاثیرگذار بوده و بر حسب نوع و شرایط محیط خورنده (مثلا اسیدیته محیط) مکانیسم فرایند خوردگی شیشه متفاوت خواهد بود. خوردگی بر کارایی و ایمنی شیشه تاثیر بسزائی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که قطعات شیشه‌ای اگر برای زمان‌های طولانی در معرض عوامل شیمیایی (آب) قرار گیرند، دچار خوردگی می‌شوند. در این مقاله ضمن معرفی مکانیسم‌های خوردگی در شیشه، تاثیر عوامل مختلف مانند دما، pH، زمان و ترکیب محیط بر خوردگی شیشه و فرآورده‌های شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: شیشه، خوردگی، مکانیسم‌های خوردگی، محیط‌های خورنده.

۱- مقدمه

در هنگام تماس یک ماده با یک محیط، اگر واکنشی بین محیط و ماده اتفاق بیافتد و آن واکنش اثر تخریبی بر ماده داشته باشد، اصطلاحاً گفته می‌شود که پدیده خوردگی اتفاق افتاده است. با توجه به اهمیت و کاربرد شیشه به عنوان یک ماده پر مصرف در صنایع مختلف، اطلاع از پدیده خوردگی شیشه مهم می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد که در اغلب محیط‌های شیمیایی تمایل شیشه به انجام واکنش شیمیایی مخرب بسیار کم است. در نتیجه تصور می‌شود که برای شیشه پدیده خوردگی اتفاق نمی‌افتد. اما واقعیت این است که شیشه نیز به دلیل انجام واکنش‌های شیمیایی مخرب، دچار خوردگی می‌شود. اگرچه سرعت خوردگی شیشه کم است اما اثرات تخریبی آن در دراز مدت می‌تواند مشکل ساز شود. چرا که خوردگی بر کارایی و ایمنی شیشه تاثیر بسزائی خواهد داشت. از این رو می‌توان گفت که قطعات شیشه‌ای اگر برای زمان‌های طولانی در شرایط مساعد از نظر خوردگی قرار گیرند، دچار تخریب می‌شوند. در بررسی پدیده خوردگی در شیشه، باید به عواملی همچون شرایط محیط، ترکیب و ساختار شیشه توجه نمود. بر حسب نوع شیشه و شرایط محیط خورنده (مثلا اسیدیته محیط و حضور آنیون‌های مختلف) مکانیسم‌های متفاوتی برای توجیه خوردگی شیشه ارائه شده است.

در این مقاله ضمن معرفی مکانیسم و مراحل مختلف خوردگی در شیشه، تاثیر عوامل مختلف مانند دما، pH، زمان و ترکیب محیط بر خوردگی شیشه و فرآورده‌های شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است.

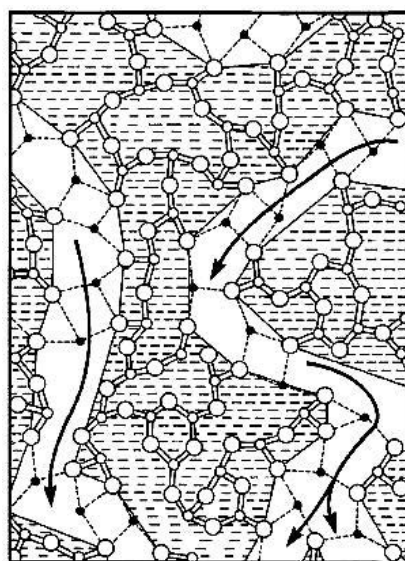
۱-۱- مکانیسم و مدل‌های خوردگی در شیشه

در بحث مکانیسم‌های خوردگی در شیشه، لازم است که در مورد ساختار شیشه اطلاعاتی داشت. به این منظور ابتدا به بررسی ساختار شیشه پرداخته می‌شود. بر اساس مدل پیشنهادی برای ساختار شیشه که اولین بار توسط Zachariasen و Warren در سال‌های ۱۹۳۲ و ۱۹۳۵ ارائه شد و سپس توسط Greaves در سال ۱۹۹۱ اصلاح گردید، شیشه متشکل از دو شبکه می‌باشد [۱-۳].

- شبکه کوالانسی غنی از اکسید سیلیس (SiO_2) که ثابت بوده و به عنوان ماتریکس شیشه ساز اصلی عمل می‌کند.

- شبکه‌ای از کانال‌ها که متشکل از یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی است. این شبکه بواسطه افزودن اکسیدهای دگرگون ساز (Modifier oxides) شیشه به وجود می‌آید.

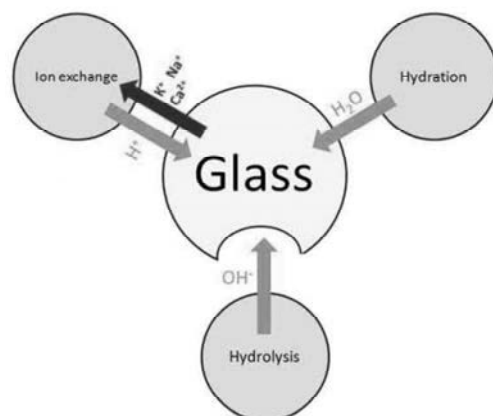
حضور این دو شبکه در شیشه موجب ایجاد کانال‌های در ساختار شیشه می‌شود، که در شکل ۱ این مدل به صورت دو بعدی به نمایش در آمده است. کانال‌های موجود را می‌توان به صورت مسیرهای درون شیشه در نظر گرفت که در آنها جابجایی و نقل و انتقال یون انجام می‌شود. بر اساس این مدل امکان توجیه بعضی از خواص و رفتار شیشه‌ها همچون خوردگی، هدایت الکتریکی، شکست شیشه، انبساط حرارتی و... وجود دارد. به عنوان مثال در فرایند خوردگی شیشه، کاتیون‌های موجود در شیشه‌ی شستشو شده (Leached Glass) از طریق کانال‌های فوق به بیرون از ساختار شیشه منتقل می‌شوند (فلش‌های شکل ۱). در عوض پروتون (H^+) موجود در محیط به درون ساختار شیشه نفوذ می‌کند. ضریب نفوذ یون‌ها خود متأثر از ترکیب شیمیایی شیشه بوده و در نتیجه بر سرعت خوردگی اثر خواهد داشت [۴].



شکل ۱- مدل شبکه‌ای شیشه و کانال‌های موجود در آن (• کاتیون اکسیدهای دگرگون ساز، O کاتیون شبکه اصلی (Si)، O اتم‌های اکسیژن) [۴]

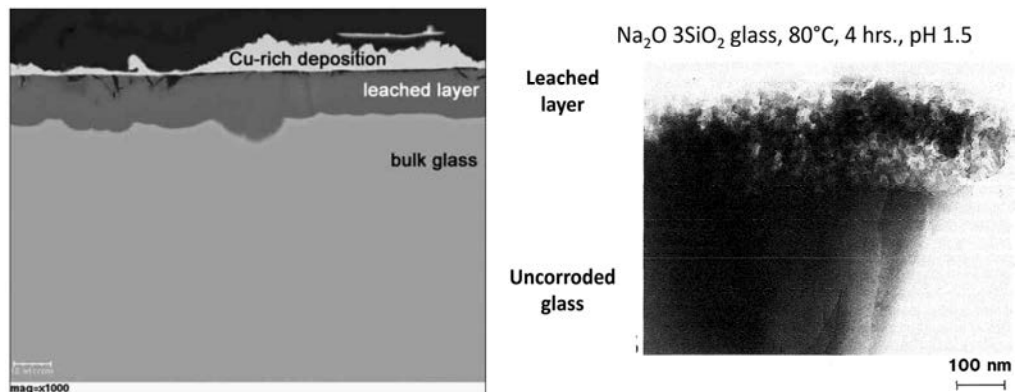
۱-۱-۱- مکانیسم خوردگی

در میان مکانیسم‌های مختلفی که برای خوردگی شیشه ارائه شده، نظریه چارلز (Charles) از اهمیت بیشتری برخوردار است. بر اساس این نظریه، خوردگی در شیشه‌های سیلیکاتی به واسطه سه فرایند تبادل یونی، هیدرولیز و آبپوشی اتفاق می‌افتد (شکل ۲) [۴-۷].



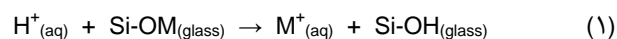
شکل ۲- فرایندهای خوردگی در شیشه [۷].

تبادل یونی (Ion exchange) عبارتست از جابجایی یون‌های موجود در ساختار شبکه شیشه با یون‌های موجود در محلول. یون‌های موجود در ساختار شیشه معمولاً کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی ($M: Na^+, K^+, Ca^{2+}$) که با پروتون (H^+) موجود در محلول تبادل می‌شوند. در این حال پروتون از طریق کانال‌های موجود در ساختار شیشه که به سطح راه دارند، به درون شیشه نفوذ می‌کند. بواسطه تبادل یونی که اتفاق می‌افتد، کانال‌های متشکل و مملو از شبکه اصلاح‌گرها، به کانال‌های مملو از پروتون (H^+) تبدیل می‌شود. از این رو شیشه‌های رو به تخریب دارای دو نوع کانال M^+ و H^+ می‌باشند که سرعت حرکت یون‌ها در کانال دوم به مراتب بیشتر است. در هنگام تماس شیشه معمولی با یک محیط، تمایل کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی به حل شدن در محلول نسبت به یون‌های سیلیس بیشتر است. به بیان دیگر پروتون (H^+) با حمله به شیشه و انجام فرایند شستشو (Leaching Process)، یک لایه شستشو شده (Leached Layer) را در سطح شیشه ایجاد می‌کند. از دیدگاه میکروسکوپی تبادل یونی فوق موجب تشکیل یک لایه شستشو شده فقیر از یون‌های اصلاح‌گر (قلیایی و قلیایی خاکی) می‌شود. فصل مشترک بین این لایه و توده شیشه بسیار مشخص و قابل تشخیص می‌باشد (شکل ۳). با ادامه خوردگی، این لایه به سمت درون شیشه پیشرفت می‌کند [۶، ۷].



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مناطق مختلف در خوردگی شیشه [۶-۷]

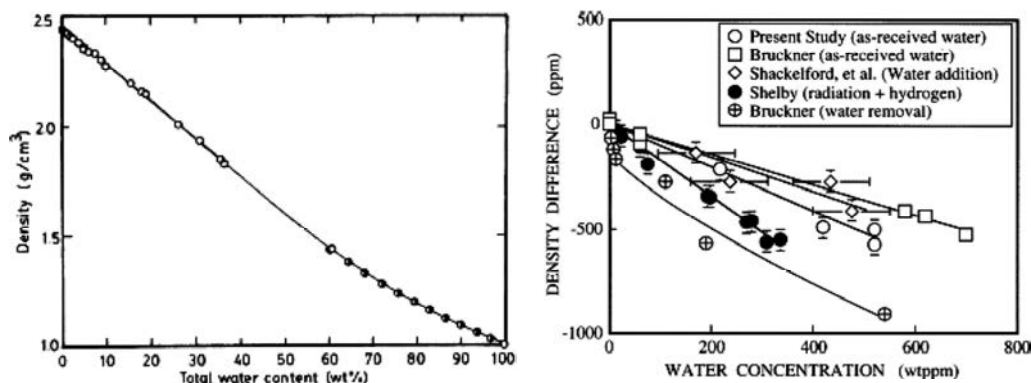
از نظر شیمیایی در فرایند تبادل یونی ابتدا پروتون به درون شبکه شیشه نفوذ نموده و سپس با یک کاتیون قلیایی یا قلیایی خاکی (M^+) جابگزین می‌شود (واکنش ۱). نتیجه این واکنش، انتقال کاتیون از ساختار شیشه به درون محلول است [۴].



آبپوشی (Hydration) یون‌ها عبارتست از احاطه یک یون توسط مولکول‌های آب. بر حسب نوع یون (آنیون یا کاتیون) مکانیسم آب پوشی متفاوت است. آنیون‌ها توسط جاذبه یون‌ها و اتم‌های هیدروژن مولکول آب، آبپوشیده می‌شوند. این جاذبه در بعضی موارد (سولفات) با تشکیل یک یا چند پیوند هیدروژنی همراه می‌باشد. آبپوشی کاتیون‌ها توسط جاذبه بین یون و زوج الکترون‌های غیر پیوندی اتم اکسیژن مولکول آب صورت می‌گیرد. در خوردگی شیشه فرایند آبپوشی عبارتست از نفوذ مولکول‌های آب به درون شبکه شیشه. سرعت نفوذ آب شدیداً متأثر از اندازه کانال‌های موجود در شبکه شیشه است. به طوری که اگر سایز کانال‌ها نسبت به سایز مولکول‌های آب بزرگ باشد، سرعت نفوذ افزایش می‌یابد. در صورتی که کانال آنقدر کوچک باشد که امکان نفوذ آب به درون شیشه وجود نداشته باشد، پیوندهای Si-O-Si بواسطه فرایند آبکافت (هیدرولیز) گسسته می‌شود که در بخش بعدی به آن اشاره می‌شود [۴].

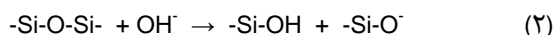
یکی از اثرات نفوذ آب به درون شیشه و پدیده آبپوشی عبارتست از آماس نمودن شیشه. در اینحال به دلیل باز شدن شبکه، افزایش حجم در شیشه ایجاد می‌شود. با توجه به ثابت بودن وزن شیشه می‌توان گفت که آماس نمودن به کاهش دانسیته شیشه منجر خواهد شد. در شکل ۴ تغییرات دانسیته شیشه با میزان حضور آب برای

شیشه‌های سیلیکاتی به نمایش در آمده است. مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آب در درون شیشه، کاهش قابل ملاحظه‌ای در دانسیته شیشه به وجود می‌آید که نشان از افزایش حجم شیشه است [۹، ۱۰].

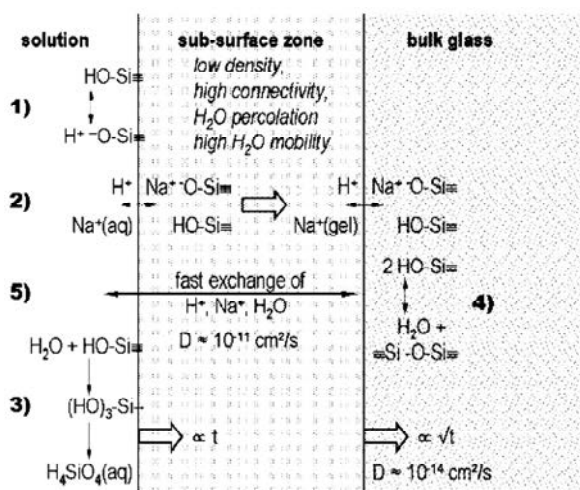


شکل ۴- تغییرات دانسیته شیشه‌ها در حضور آب [۹-۱۰]

آبکافت (Hydrolysis) عبارتست از تجزیه یک ترکیب با مولکول‌های آب. همان طور که در بخش قبلی اشاره گردید به دنبال واکنش آب با شبکه سیلیکاتی، ساختار شبکه سیلیکاتی شیشه از بین می‌رود. همچنین حمله آنیون هیدرواکسید موجود در محلول (OH⁻) به پیوندهای اکسیژن-سیلیس (-Si-O-Si-) موجب شکسته شدن این پیوند (واکنش ۲)، دپلمریزاسیون و در نتیجه تخریب اسکلت سیلیکاتی شیشه می‌شوند [۴].

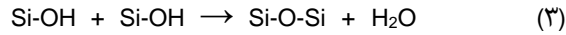


در حالت کلی پدیده‌های شیمیایی- فیزیکی که در خوردگی شیشه وجود دارد را می‌توان در سه بخش محلول، فصل مشترک محلول/شیشه (منطقه زیر-سطحی (Sub-Surface zone) و توده شیشه دنبال نمود (شکل ۳). منطقه زیر-سطحی (فصل مشترک محلول/شیشه) به واسطه واکنش‌ها ایجاد شده و از نظر مشخصاتی دارای دانسیته کم، هدایت الکتریکی بالا بوده و قابلیت انتقال و نفوذ پذیری بالایی نسبت به آب و سایر یون‌ها را دارد. در شکل ۵، پدیده اول شامل یک تعادل الکتروشیمیایی است که به صورت آنی در فصل مشترک منطقه زیر-سطحی/محلول صورت می‌گیرد. پدیده دوم بیانگر تبادل یونی است. در این پدیده قدرت انتقال یونی منطقه زیر-سطحی نقش مهمی دارد. با شکسته شدن پیوندهای سیلیکاتی و تشکیل H₄SiO₄، انحلال شبکه شیشه اتفاق می‌افتد (پدیده سوم). در پدیده چهارم، تراکم گروه‌های سیلانول (-Si-OH) موجب ایجاد لایه ژله‌ای شکل می‌شود [۱۱].

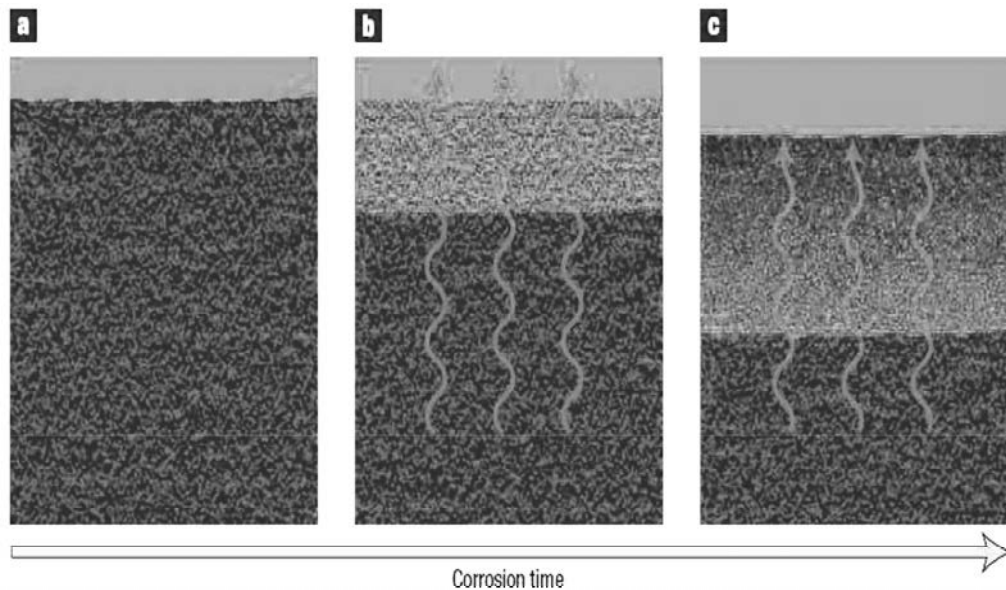


شکل ۵- مناطق و پدیده‌های مشاهده شده در حالت خوردگی شیشه [۱۱]

همان طور که مشاهده شد واکنش‌های تراکمی نیز به عنوان یکی از واکنش‌های محتمل در خوردگی شیشه مطرح می‌باشد. بر خلاف فرایند آبکافت، بواسطه واکنش‌های تراکمی گروه‌های Si-OH در فرایند پلیمریزاسیون شرکت نموده و پیوندهای Si-O-Si مجدداً تشکیل می‌گردد (واکنش ۳). محصول واکنش تراکم دارای ساختار ژله‌ای شکل بوده که از استحکام چندانی برخوردار نمی‌باشد [۴].



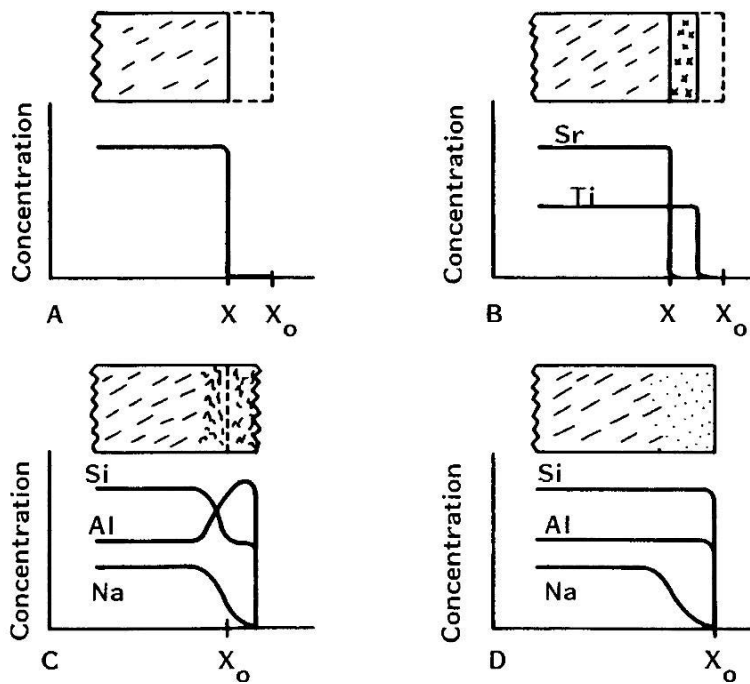
بر حسب این که واکنش تراکم در فصل مشترک شیشه/لایه شستشو شده و یا فصل مشترک لایه شستشو شده/محلول اتفاق بیافتد، شرایط برای ادامه و یا متوقف شدن خوردگی تغییر می‌کند. اگر واکنش تراکم در فصل مشترک شیشه/لایه شستشو شده اتفاق بیافتد، احتمال تشدید خوردگی بیشتر می‌شود. چرا که حاصل این واکنش آزاد شدن مولکول‌های آب و به دنبال آن آبکافت و در نتیجه ایجاد ساختاری بازتر برای شیشه می‌شود. این امر شرایط را برای نفوذ بیشتر آب و سایر یون‌های خارجی به درون ساختار شیشه مهیا می‌سازد. با توجه به محدودیت‌های فضایی-حرکتی برای گروه‌های Si-OH موجود در فصل مشترک شیشه/لایه شستشو شده، احتمال مشاهده پدیده تراکم در این منطقه کمتر است. اگر تراکم در فصل مشترک لایه شستشو شده/محلول اتفاق بیافتد، که احتمال آن بیشتر است (شکل ۶)، با افزایش زمان خوردگی، یک لایه محافظ در این فصل مشترک ایجاد می‌شود که نتیجه آن جلوگیری از انحلال بیشتر می‌باشد. تشکیل این لایه سرعت خروج یون‌های قلیایی یا قلیایی خاکی را کاهش داده زیرا با تشکیل این لایه، یون‌ها قبل از ورود به محلول باید از لایه مذکور عبور کنند. پیوستگی و ساختار این لایه بر میزان بازدارندگی آن در قبال خوردگی بسیار تاثیر گذار است [۱۲].



شکل ۶- (a) توده شیشه (قرمز و نارنجی) در تماس با محلول (آبی)، (b) ایجاد کانال‌های برای نفوذ اجزای شیشه از توده شیشه به درون محلول (فلش‌های نارنجی) (c) مسدود شدن کانال‌های به دلیل واکنش تراکمی در فصل مشترک لایه شستشو/محلول [۱۲]

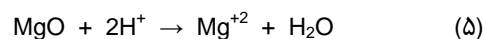
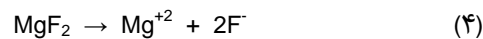
۱-۱-۲- مدل‌های خوردگی در شیشه

مطالعات نشان می‌دهد که بر حسب ترکیب شیشه، خوردگی باعث ایجاد مدل‌های (شکل‌های) مختلف در سطح شیشه می‌شود. در شکل ۵ این مدل‌ها و پروفایل غلظتی مرتبط به نمایش در آمده است [۴].

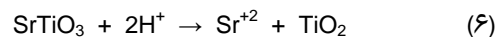


شکل ۷- مدل‌های خوردگی شیشه و پروفایل غلظتی مرتبط [۴]

در حالت A، انحلال متجانس (congruent) در فصل مشترک شیشه/محلول به وجود آمده است. این حالت مربوط به شیشه‌های است که تمامی اجزای و محصولات حاصل از واکنش اجزا از انحلال پذیری قابل ملاحظه‌ای در محلول برخوردار هستند. در این حالت هیچ گونه لایه محافظی در سطح شیشه تشکیل نمی‌شود و انحلال شیشه در محلول تا رسیدن به حد اشباع ادامه پیدا می‌کند. در شیشه یا سرامیک‌های بر پایه ترکیبات منیزیم (MgO و MgF_2) این حالت مشاهده شده است [۴].



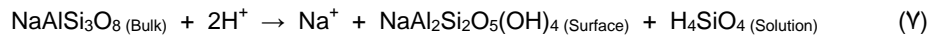
حالت B، مربوط به انحلال نامتجانس (incongruent) است که در آن محصولات واکنش خوردگی به دو بخش تقسیم‌بندی می‌شوند. بخشی از محصولات در محلول حل شده و بخشی دیگر از محصولات یک ساختار غیر قابل انحلال در سطح شیشه تشکیل می‌دهند. به بیان دیگر در کنار واکنش انحلال، یک فاز جامد با ترکیب جدید در سطح شیشه تشکیل می‌شود. بنابراین تغییرات غلظت اجزا در سطح یکنواخت نمی‌باشد. به عنوان مثال انحلال نامتجانس برای شیشه‌های $SrTiO_3$ اتفاق می‌افتد [۴].



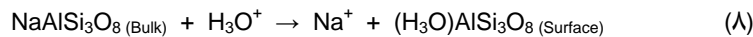
در این حال کریستال‌های استرانسیوم تیتانات با محلول مائی واکنش داده و کاتیون‌های استرانسیوم در محلول حل شده و اکسید تیتانیوم در سطح شیشه باقی می‌ماند. تغییرات غلظتی در شکل B این موضوع را به خوبی نشان می‌دهد. لایه اکسید تیتانیوم می‌تواند در محافظت سطح شیشه از خوردگی بیشتر، مشارکت داشته باشد.

حالت C مربوط به زمانی است که انحلال نامتجانس با تشکیل یک لایه غیر کریستالی همراه باشد. انحلال سدیم آلومینیم سیلیکات ($NaAlSi_3O_8$) در محیط مائی چنین حالتی را ایجاد می‌کند. محصول انحلال عبارتست از $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ که یک ترکیب هیدرولیز شده و پلیمریزه شده از تتراهیدرواکسید آلومینیم است

(واکنش ۷). این محصول معمولاً غیر کریستالی بوده و به عنوان فاز ثانویه در سطح شیشه، یک لایه ژله‌ای (gel layer) را تشکیل می‌دهد. پروفایل غلظتی در سطح شیشه نشان از افزایش غلظت آلومینیم، افت نسبی غلظت سیلیس و افت کامل غلظت سدیم در سطح شیشه دارد. تجمع آلومینیم به صورت لایه ژله‌ای $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ ، انحلال نسبی سیلیس به صورت H_4SiO_4 و انحلال کامل سدیم در محلول عامل مشاهده چنین تغییرات غلظتی در سطح می‌باشد [۴].



حالت چهارم (D) همانند حالت قبل می‌باشد با این تفاوت که در تبادل یونی باعث شستشوی شیشه از یون‌های با تحرک بالا (سدیم) و باقی ماندن یک ماتریکس با تمایل کم به واکنش و انحلال $(H_3O)AlSi_3O_8$ در سطح شیشه می‌شود. رفتار فوق را می‌توان با واکنش ۸ نشان داد که در اثر آن، غلظت دو جزء Al و Si در فصل مشترک به حالت اولیه باقی مانده اما تبادل یونی سدیم موجب مشاهده افت غلظت در فصل مشترک برای این جزء می‌شود (پروفایل غلظتی D) [۴].



۲- عوامل موثر بر سرعت خوردگی شیشه

سرعت خوردگی در شیشه عبارتست از مجموع سرعت پدیده‌های فوق که بواسطه مکانیسم‌های مختلف اتفاق افتاده و موجب تخریب ساختار شیشه می‌شود. در حالت کلی سرعت خوردگی شیشه و فرآورده‌های شیشه‌ای کم است. در جدول ۱ سرعت خوردگی (آزاد سازی سیلیکات) برای تعدادی مواد معدنی بر پایه ترکیبات سیلیکاتی که در pH=5 و دمای $25^\circ C$ قرار گرفته‌اند ارائه شده است. زمان عمر اشاره شده در این جدول مربوط به زمان لازم برای انحلال ۱mm از این مواد می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود سرعت انحلال بسیار کم است [۴].

جدول ۱- سرعت خوردگی (آزاد سازی سیلیکات) برای تعدادی مواد معدنی بر پایه ترکیبات سیلیکاتی که در pH=5 و دمای $25^\circ C$ [۴]

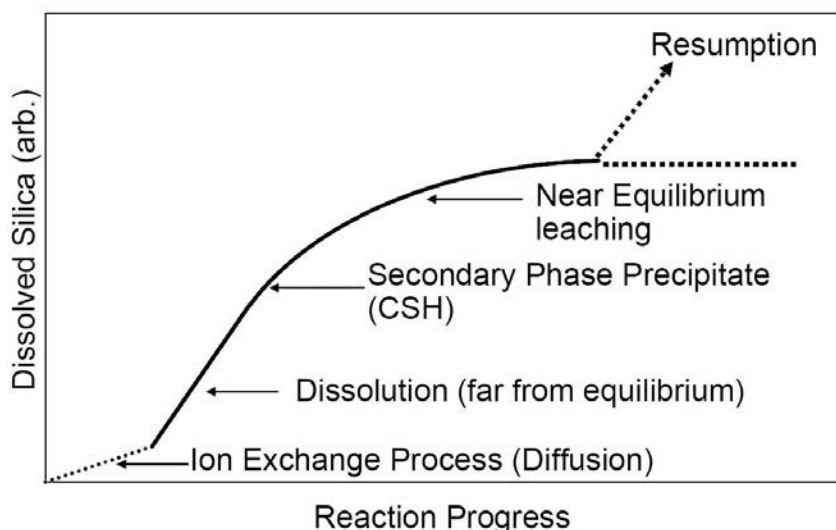
Mineral	Composition	Rate (moles $cm^{-2}day^{-1}$)	Lifetime* (years)
Quartz	SiO_2	8.64×10^{-13}	34×10^6
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	2.56×10^{-13}	2.7×10^6
Forsterite	Mg_2SiO_4	1.2×10^{-12}	0.6×10^6
K-Feldspar	$KAlSi_3O_8$	1.67×10^{-12}	0.52×10^6
Albite	$NaAlSi_3O_8$	1.19×10^{-11}	80,000
Enstatite	$MgSiO_3$	1.0×10^{-10}	8,800
Diopside	$CaMgSi_2O_6$	1.4×10^{-10}	6,800
Nepheline	$NaAlSiO_4$	2.8×10^{-9}	211
Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	5.6×10^{-9}	112

* Mean time required for the complete dissolution of a 1-mm crystal.
All data from Lasaga (11).

در ادامه تاثیر عوامل زمان، دما، ترکیب شیشه، زمان، نوع محیط و اسیدیته بر سرعت خوردگی بررسی می‌شود.

۲-۱-۱- زمان

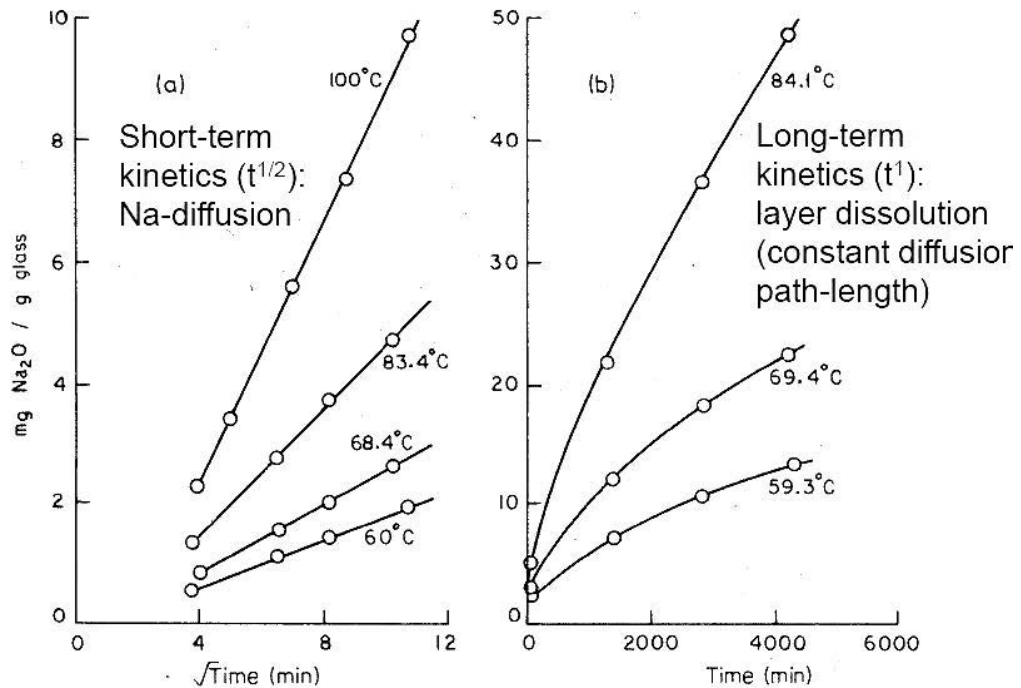
زمان به عنوان یک پارامتر مهم در واکنش‌های شیشه-آب بوده و در این زمینه مطالعات متنوع و مختلفی صورت گرفته است. بر اساس این مطالعات، واکنش‌های خوردگی شیشه را از نظر توالی زمانی می‌توان به پنج مرحله تبادل یونی، انحلال، رسوب فاز ثانویه، تعادل و شروع مجدد تقسیم‌بندی نمود. در شکل ۸، این مراحل به نمایش در آمده است. ذکر این نکته ضروری است که بر حسب شرایط (ترکیب شیشه و اسیدیته و ترکیب محلول) محدوده زمانی هریک از این مراحل گسترده و یا کاهش می‌یابد [۱۳].



شکل ۸- مراحل خوردگی شیشه [۱۳]

در مرحله اول به واسطه جابجایی بین کاتیون‌های اصلاح گر شیشه با پروتون‌های موجود در محلول، تبادل یونی آغاز شده و سرعت آن به واسطه پدیده نفوذ کنترل می‌شود. تبادل یونی در محیط‌های اسیدی با شدت بیشتری اتفاق افتاده و باعث شستشوی شیشه می‌شود. مرحله بعدی انحلال شبکه سیلیکاتی است. در این مرحله دو واکنش آپیوشی و انحلال همزمان اتفاق می‌افتد. بنابراین با پیشرفت زمان سرعت انحلال آهنگ رشد قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. نتیجه این مرحله از بین رفتن شبکه سیلیکاتی شیشه می‌باشد. در محیط‌های قلیایی این مرحله از شدت و سرعت بیشتری برخوردار است. مرحله سوم، رسوب فاز ثانویه در سطح شیشه می‌باشد. به دنبال مرحله دوم و انحلال اجزا، محصولاتی در فصل مشترک ایجاد می‌شوند که از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند (لایه سطحی آپیوشی شده یا لایه ژله‌ای). تجمع و افزایش غلظت این محصولات در فصل مشترک یک حالت اشباع ایجاد می‌کند که به واسطه آن فرایند تبادل یونی تحت کنترل پدیده نفوذ از لایه آپیوشی شده سطحی قرار می‌گیرد. این لایه زمانی ایجاد می‌شود که اجزای نامحلول شیشه (Al, Fe, Si) در فصل مشترک آب/شیشه تجمع یافته و تشکیل ترکیب نامحلولی بدهند. نتیجه این امر کاهش نسبی آهنگ انحلال با زمان در مرحله سوم می‌باشد. به دلیل آن که شیشه‌های سیلیکاتی در آب از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند، در مرحله سوم سرعت انحلال شیشه صفر نمی‌شود بلکه آهنگ افزایشی آن کاهش می‌یابد. همان طور که قبلاً اشاره شد، فاز ثانویه تشکیل شده در این مرحله شامل مواد معدنی غیر کریستالی از قبیل پلی سیلیکات‌های آلومینیم است. اگرچه مکانیسم رسوب این فاز پیچیده است اما سرعت تشکیل فاز با درجه فوق اشباعیت ارتباط مستقیم دارد. در این مرحله تغییرات نسبت به زمان به تدریج کم شده و با رسیدن به شرایط حالت تعادلی شستشو (مرحله چهارم) تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در مرحله پنجم مراحل قبل به نوعی تجدید می‌شود. در این حال بر حسب نوع فاز ثانویه و شرایط محیطی، سرعت واکنش شیشه با آب زیاد شده و یا ثابت باقی می‌ماند [۱۳].

در فرایند تبادل یونی میزان خروج یون‌های قلیایی از شیشه، متأثر از زمان تماس شیشه با آب می‌باشد به طوری که در کوتاه مدت و بلند مدت رفتار متفاوتی را نشان می‌دهد. در شکل ۹ این تفاوت رفتار (سرعت شستشوی Na₂O با زمان) برای شیشه‌ای با ترکیب 15Na₂O-85SiO₂ در کوتاه مدت (a) و بلند مدت (b) به نمایش در آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان‌های کوتاه میزان شستشو با ریشه دوم زمان (t^{1/2}) مرتبط است (شکل a) و در صورت افزایش زمان تماس این ارتباط به صورت مستقیم با زمان (t) خواهد شد (شکل b). این تفاوت ناشی از تغییر فرایندهای موثر در خوردگی شیشه می‌باشد [۱۴].



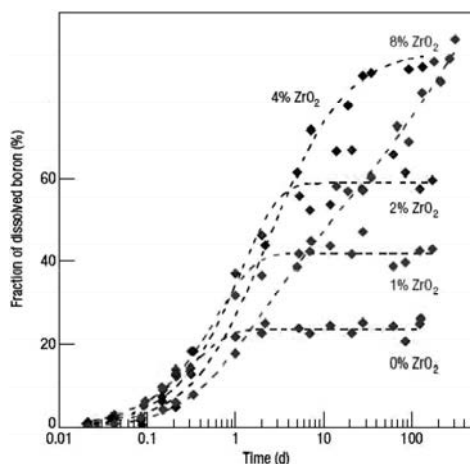
شکل ۹- سرعت شستشوی Na₂O در زمان‌های کوتاه، و (b) در زمان‌های طولانی برای شیشه‌ای با ترکیب 15Na₂O-85SiO₂ [۱۴]

۲-۱-۲- ترکیب شیمیایی شیشه

ترکیب شیمیایی شیشه تاثیر زیادی بر واکنش تراکمی و ساختار حاصل از آن دارد [۱۵-۱۶]. در یک کار تحقیقاتی شیشه‌های با ترکیب (61-x)SiO₂·xZrO₂·17B₂O₃·18Na₂O·4CaO انتخاب و تاثیر میزان اکسید زیرکونیوم بر سرعت اولیه خوردگی و تغییرات سرعت خوردگی با زمان مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج در جدول ۲ و شکل ۱۰ ارائه شده است [۱۶]. مشاهده می‌شود که با جایگزینی ZrO₂ به جای SiO₂، و افزایش میزان ZrO₂ تا ۸٪، سرعت اولیه خوردگی کاهش قابل ملاحظه را نشان می‌دهد. اما در بررسی سرعت آزاد سازی بور (خوردگی) با زمان (شکل ۱۰)، نمونه‌های شیشه با مقادیر کمتر ZrO₂، سرعت آزاد سازی بور کمتری را نشان می‌دهد. مطالعات مورفولوژی فیلم سطح نشان می‌دهد که در حضور مقادیر بیشتر ZrO₂، فیلم سیلیکاتی حاصل از واکنش تراکم دارای خلل فرج بیشتر است. در نتیجه قدرت محافظت کنندگی در قبال خوردگی را از دست می‌دهد.

جدول ۲- سرعت اولیه خوردگی برای شیشه‌های (61-x)SiO₂·xZrO₂·17B₂O₃·18Na₂O·4CaO بای مقادیر مختلف اکسید زیرکونیوم در T= 90 °C و pH=6.9 [۱۶]

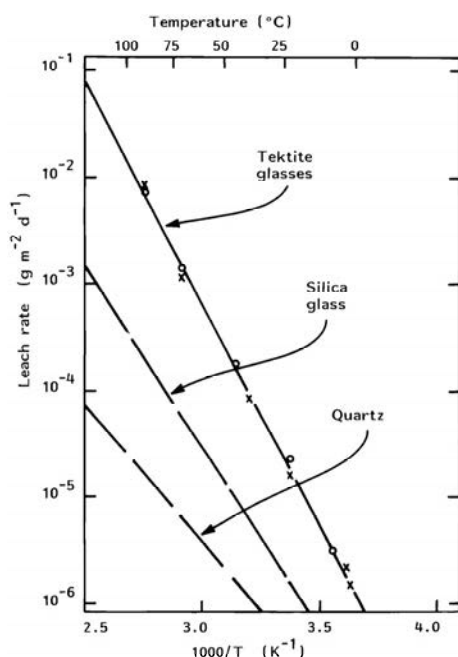
X(%)	0	1	2	4	6	8
r ₀ (gm ⁻² d ⁻¹)	37	15	5.1	1.30	0.19	0.091



شکل ۱۰- سرعت آزاد سازی بور (خوردگی) بر حسب زمان برای شیشه‌های
 $(61-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{ZrO}_2 \cdot 17\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO}$ [۱۶]

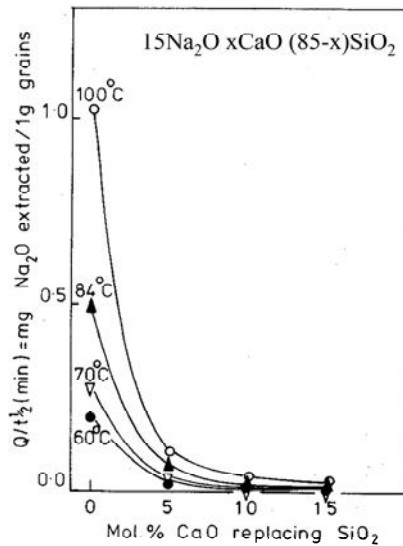
۲-۱-۳- دما

در شیشه‌ها سرعت خوردگی را می‌توان بر پایه سرعت انحلال یا سرعت شستشوی سیلیکا دنبال نمود. در شکل ۱۱ سرعت شستشو در بلورهای کوارتز، شیشه سلیکاتی و شیشه‌های طبیعی تکتیت بر حسب دما به نمایش در آمده است. رفتار مشاهده شده دقیقاً مطابق با معادله آرنیوس بوده $(\text{Rate} = A_0 \exp(-E_a/RT))$ و با افزایش دما سرعت خوردگی (سرعت شستشو) افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه دیگر این که در یک دمای مشخص، سرعت خوردگی کوارتز نسبت به شیشه‌های سلیکاتی و شیشه‌های طبیعی تکتیت به ترتیب تا حدود ۱۰ و ۱۰۰۰ برابر کمتر است. این رفتار متأثر از ساختار کریستالی شیشه‌های کوارتز می‌باشد [۴].



شکل ۱۱- انحلال سیلیکا بر حسب دما در بلورهای کوارتز، شیشه سلیکاتی و شیشه‌های طبیعی تکتیت [۴]

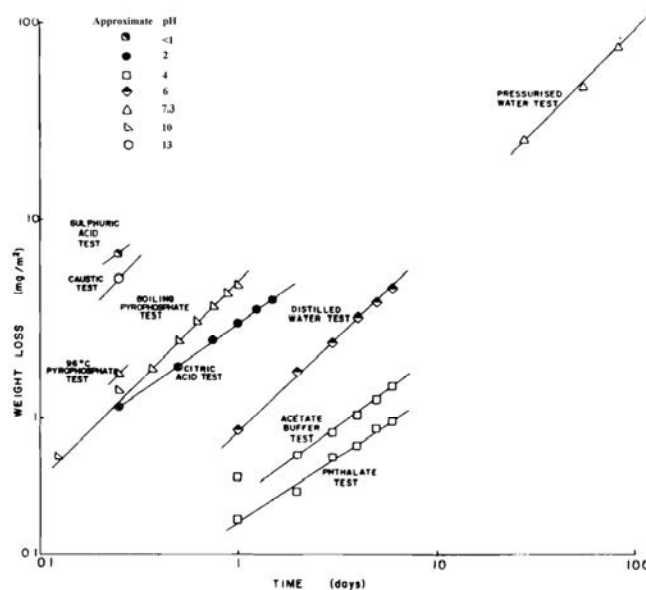
در شکل ۱۲ تاثیر دما و ترکیب شیمیایی شیشه بر سرعت خوردگی (میزان انحلال سدیم) به نمایش در آمده است. مشاهده می‌شود که در شیشه ای با ترکیب کلی $15\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{CaO} \cdot (85-x)\text{SiO}_2$ ، با افزایش میزان اکسید کلسیم در شیشه (افزایش مقدار x) سرعت خوردگی در شیشه کاهش می‌یابد. هم چنین در یک ترکیب شیمیایی مشخص از شیشه، با افزایش دما، سرعت خوردگی تشدید می‌شود [۱۷].



شکل ۱۲- تاثیر دما و ترکیب شیشه بر سرعت خوردگی شیشه با ترکیب کلی $15Na_2O-xCaO-(85-x)SiO_2$ [۱۷]

۲-۱-۴- اسیدیته (pH)

یکی از مهم‌ترین مشخصات یک محیط از نظر شیمیایی اسیدیته محیط (pH) می‌باشد که به عنوان یک عامل بسیار مهم در نوع و سرعت خوردگی تاثیر گذار است. در شکل ۱۳ سرعت خوردگی (کاهش وزن) نمونه‌ای لعابی در در محیط‌های مختلف (با اسیدیته‌های متفاوت) در محدوده دمایی $93-104^\circ C$ به نمایش در آمده است [۴].



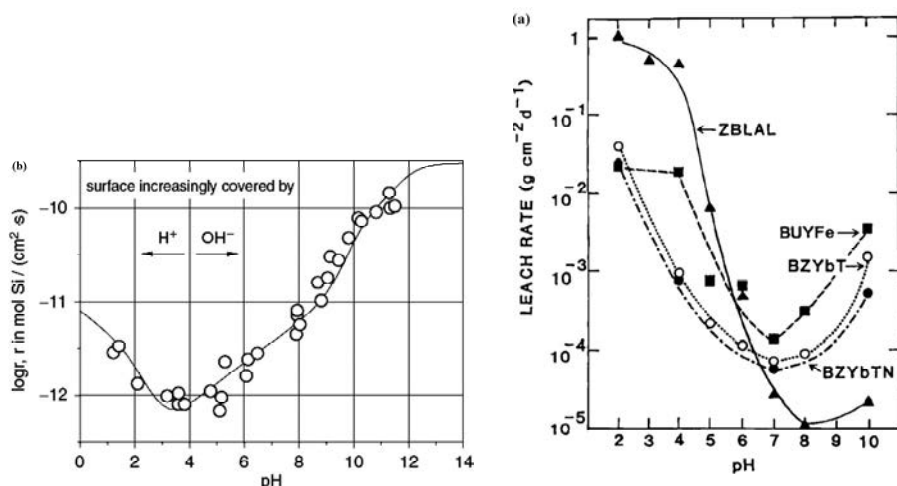
شکل ۱۳- سرعت خوردگی (کاهش وزن) نمونه‌ای لعابی در محیط‌های مختلف (با اسیدیته‌های متفاوت) [۴]

بر اساس منحنی شکل ۱۳ با افزایش pH از $pH < 1$ (محیط اسیدسولفوریک ۵٪) به $pH = 2$ (اسید سیتریک ۵٪) و سپس در $pH = 4$ (فتالات) سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. در محیط‌های قلیایی‌تر مجدداً سرعت خوردگی افزایش می‌یابد به طوری که با افزایش pH و رسیدن به $pH = 7$ (آب مقطر)، $pH = 10$ (پیروفسفات) و $pH = 13$ (سود سوز آور) سرعت خوردگی افزایش می‌یابد. به بیان دیگر در $pH = 4$ سرعت خوردگی در حداقل مقدار است و با دور شدن pH از این مقدار (کمتر یا بیشتر شدن) سرعت خوردگی بیشتر می‌شود. در محیط‌های اسیدی، به دلیل افزایش غلظت پروتون (H^+) سرعت فرایند تبادل یون که تحت کنترل نفوذ است، افزایش

می‌یابد. در نتیجه سرعت خوردگی با کاهش pH از 4 به کمتر از یک ($pH < 1$) مرتباً بیشتر می‌شود. در محیط‌های قلیایی سرعت انحلال (هیدرولیز و آبپوشی) تشدید شده و در نتیجه با افزایش pH از 6 به 13 سرعت خوردگی بیشتر می‌شود. شیب متفاوت خطوط در محیط‌های اسیدی و قلیایی نشان از تفاوت مکانیسم خوردگی در شرایط اسیدی و بازی دارد.

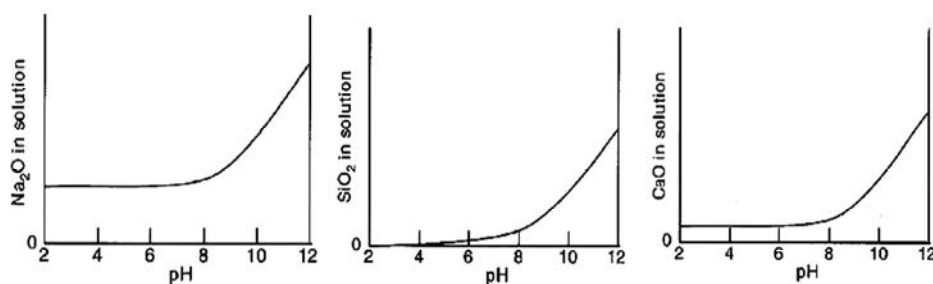
در مقایسه سرعت خوردگی شیشه در اسیدیته یکسان ($pH=4$) با حضور استات و فتالات، مشخص می‌شود که در کنار عواملی همچون زمان، دما و اسیدیته (pH)، نوع یون‌ها نیز می‌تواند بر سرعت خوردگی شیشه تاثیر بگذارد. میزان پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده در حضور هر یک از این آنیون‌ها (فتالات و استات) بر سرعت خوردگی اثر دارد.

در شکل ۱۴ اثر pH بر سرعت شستشو برای (a) شیشه‌های فلوریدی بر پایه ZrF_4, BaF_2-ThF_4 و (b) شیشه‌ای با ترکیب $72SiO_2-6CaO-22Na_2O$ به نمایش در آمده است. مشاهده می‌شود که در این نوع از شیشه‌ها نیز سرعت خوردگی در محدوده خاص از pH به حداقل مقدار می‌رسد و هر چه از این محدوده دور می‌شویم (محیط‌های اسیدی یا قلیایی‌تر)، سرعت خوردگی (شستشو) بیشتر می‌شود [۴،۱۰].



شکل ۱۴- اثر pH بر سرعت خوردگی شیشه‌های با ترکیب (a) فلوریدی ZrF_4, BaF_2-ThF_4

(b) $72SiO_2, 6CaO, 22Na_2O$ [۴،۱۱]

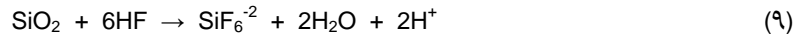


شکل ۱۵- اثر pH بر میزان انحلال اکسیدهای سیلیس، سدیم و کلسیم مشارکت کننده

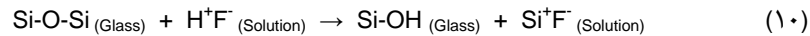
در شیشه سیلیکاتی سودا لایم [۱۴].

در شکل ۱۵ تاثیر pH بر میزان انحلال اکسیدهای سیلیس، سدیم و کلسیم مربوط به شیشه سیلیکاتی سودا لایم به نمایش در آمده است. مشاهده می‌شود که سدیم نسبت به کلسیم در محیط‌های اسیدی مقدار انحلال بیشتر را دارا می‌باشد. این رفتار ناشی از سرعت تبادل یونی بیشتر سدیم نسبت به کلسیم در محیط‌های اسیدی است. هم چنین انحلال سیلیس در محیط‌های اسیدی بسیار کم است اما با افزایش pH، هیدرولیز باعث تخریب شبکه سیلیکاتی و در نتیجه افزایش غلظت سیلیس در محلول می‌شود. در محیط‌های قلیایی نیز غلظت سدیم و کلسیم نیز در محلول بیشتر می‌شود [۱۳].

با توجه به مباحث فوق در این جا به خوردگی شیشه در اسید فلوریدریک (HF) اشاره‌ای می‌شود. خوردگی شیشه در این اسید یک مورد خاص است. به طوری که بر خلاف سایر اسیدهای معدنی، در حضور این اسید شبکه سیلیکاتی شیشه به شدت و آسانی مورد حمله قرار می‌گیرد. محصول این حمله تخریب شبکه سیلیکاتی و تشکیل هگزافلوراید سیلیس (SiF_6^{2-}) که ترکیبی پایدار است، می‌باشد (رابطه ۹) [۴].



هم‌چنین اسید فلوریدریک توانایی حمله مستقیم به شبکه Si-O-Si و انهدام ساختار شیشه را دارد (رابطه ۱۰).



۳- نتیجه‌گیری

خوردگی در شیشه پدیده‌ای است که به واسطه فرایندهای تبادل یونی و آبکافت صورت می‌گیرد و بر حسب شرایط محیطی و به ویژه اسیدیته محیط، هر یک از این فرایندها در ارجحیت قرار می‌گیرند. به طوری که فرایندهای تبادل یونی در محیط‌های اسیدی و آبکافت در محیط‌های قلیایی عامل اصلی خوردگی در قطعات شیشه‌ای می‌باشند. تبادل یونی با جایگزین شدن پروتون (H^+) به جای عناصر قلیایی و قلیای خاکی موجود در ساختار شیشه، باعث ایجاد لایه شستشو در سطح شیشه می‌شود. آبکافت موجب تخریب و از بین رفتن شبکه سیلیکاتی شیشه می‌شود. افزایش دما نیز باعث تشدید سرعت خوردگی شیشه می‌شود. ترکیب شیمیایی نیز به عنوان یک عامل مهم دیگر در سرعت خوردگی شیشه مطرح می‌باشد. اگر چه سرعت خوردگی شیشه بسیار کم است اما خوردگی می‌تواند باعث ایجاد مشکلاتی در خواص و در نتیجه کارایی شیشه شود.

مراجع

1. W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass", J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 3841.
2. B. E. Warren, et al., "X-ray diffraction study of the structure of soda-silica glass", J. Am. Chem. Soc., 18 (1935) 269.
3. G. N. Greaves, "Random network models", NATO ASI Series C, Mathematical and Physical Sciences-Advances Study Institute, 418 (1991) 87.
4. D. E. Clark, B. K. Zaitos, editors. "Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors" Noyes Publications, (1992).
5. A. Tournie, et al., "Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis", Solid State Ionics, 179 (2008) 2142.
6. R. J. Charles, "Static Fatigue of Glass: I, II" J. Appl. Phys. 29 (1958) 1549.
7. W. Anaf, "Study on the formation of heterogeneous structures in leached layers during the corrosion process of glass", CeROArt Publications, (2010) <http://ceroart.revues.org/1561>.
8. B. C. Bunker, "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 179 (1994) 300.
9. J. Acocella, et al., "The nature of dissolved water in sodium silicate glasses and its effect on various properties" J. Non-Cryst. Solids, 65 (1984) 355.
10. J. E. Shelby, "Density of vitreous silica" J. Non-Cryst. Solids, 349 (2004) 331.
11. R. Conrad, "Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review" Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 728.
12. W. H. Casey "Glass and mineral corrosion: Dynamics and durability" Nature Materials 7 (2008) 930.
13. W. Bumrongjaroen, et al., "Application of Glass Corrosion Tests to the Reactivity of Fly Ash" 2007 World of Coal Ash (WOCA), May 7-10, 2007, Northern Kentucky, USA.
14. A. Paul, "Chemistry of Glass" (1982).
15. J. P. Hamilton, et al., "Effects of glass structure on the corrosion behavior of sodium-aluminosilicate glasses" Journal of Non-Crystalline Solids, 222 (1997) 167.
16. C. Cailleteau, et al., "Insight into silicate-glass corrosion mechanisms" Nat. Mat. 7 (2008) 978.
17. H. Rawson, "Properties and Applications of Glass" (1980).