

Odporność chemiczna szkieł krzemianowych w aspekcie podatności ich na procesy korozyjne

Odporność chemiczna, tj. zdolność do przeciwstawienia się niszczącemu działaniu roztworów wodnych i czynników atmosferycznych, to jedna z ważniejszych właściwości szkła. Zależy ona przede wszystkim od składu chemicznego szkła oraz od jego podatności na procesy korozyjne w środowisku o znacznej wilgotności. W artykule przedstawiono mechanizm procesu korozji szkła oraz warunki wpływające na podatność opakowań szklanych na procesy korozyjne.

1. Wstęp

Odporność chemiczna szkła określana jako zdolność przeciwstawiania się niszczącemu działaniu roztworów wodnych i czynników atmosferycznych stanowi jedną z najważniejszych właściwości szkła, zwłaszcza masowo produkowanych sodowo-wapniowych szkieł krzemianowych i boro-krzemianowych. Właściwość ta determinowana jest składem chemicznym szkła. Współcześnie stosowane składy produkowanych w skali masowej szkieł, w tym opakowań szklanych, zapewniają odpowiednią odporność chemiczną i stanowią kompromis pomiędzy wymaganiami właściwości użytkowych szkieł i wymaganiami z tytułu konieczności zapewnienia wysoko wydajnej i automatycznej produkcji oraz ekonomicznej opłacalności tego rodzaju produkcji. Pomimo starannego doboru składów chemicznych szkieł ciągle jednak zdarzają się przypadki obniżenia wytrzymałości chemicznej wyrobów szklanych, w wyniku występowania procesów korozyjnych na powierzchni szkła, a zjawisko to najczęściej dotyczy opakowań szklanych.

Korozja w ogólnym znaczeniu dotyczy procesów zachodzących pod wpływem chemicznych reakcji materiału z otaczającym środowiskiem, prowadzących do niszczenia mikrostruktury materiału i w rezultacie powodujących destrukcję jego powierzchni. Szkło jako tworzywo wystawione na działanie różnych czyn-

* Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła w Krakowie.

ników zewnętrznych również ulega procesom korozyjnym. Korozję szkielek krzemianowych należy zatem rozpatrywać w kontekście ich odporności chemicznej.

Rozwój metod badawczych analizy powierzchni materiałów, w tym i szkielek, oraz ciągle wzrastająca czułość tych metod, pozwalają na stwierdzenie i określenie skutków wpływu praktycznie każdego rodzaju czynnika kontaktującego się ze szkielek. W sensie praktycznym należy przewidywać i rozpatrywać, na ile to wzajemne oddziaływanie wpływa na właściwości użytkowe wyrobu szklanego.

Literatura dotycząca badań chemicznej odporności szkielek i procesów korozyjnych jest obszerna. Intensywne badania procesu korozji szkielek rozpoczęto w drugiej połowie XX wieku [1, 2, 6]. Obecnie ośrodki naukowo-badawcze zajmujące się szkielek jako tworzywem prowadzą liczne badania w zakresie chemizmu powierzchni szkielek, z wykorzystaniem aparatury najnowszej generacji, dzięki czemu wciąż udoskonala się opis mechanizmu i założenia kolejnych modeli korozji szkielek [3, 4, 5, 12].

Równocześnie prowadzone są badania dotyczące podwyższania chemicznej odporności szkielek.

Podwyższenia chemicznej odporności szkielek można oczekiwać w wyniku dużego wzrostu trwałości termodynamicznej lub kinetycznej, przy czym w szkielek krzemianowych względnie niska rozpuszczalność krzemionki SiO_2 w wodzie jest jednym z głównych czynników kształtujących procesy ługowania i trawienia (roztwarzania) szkielek.

Wzrost trwałości termodynamicznej może być wynikiem modyfikacji składu szkielek, polegającej na doborze składników o możliwie najniższych wartościach energii swobodnej ΔG° (kcal). Porównanie tych wartości wskazuje, że np. wpływ tlenków metali alkalicznych na wzrost odporności chemicznej będzie wzrastał w kolejności: K_2O (- 76,238) / Na_2O (- 90,0) / Li_2O (- 133,9) /kcal/ [3]. Tlenek litu stanowi typowy modyfikator więzby szkielek, podobnie jak tlenki pozostałych metali alkalicznych, jednak, z uwagi na najmniejszy promień jonowy spośród nich, oddziaływanie jego pola elektrycznego jest najsilniejsze. Dzięki temu jony litu silnie wiążą się z więzbą szkielek krzemianowych, przyczyniając się do poprawy odporności chemicznej szkielek na działanie wody i kwasów.

Dodatek tlenków metali o charakterze szklotwórczym, zdolnych samodzielnie lub wraz z SiO_2 tworzyć więzbę szkielek, stosowany zwykle w celu poprawy właściwości strukturalnych szkielek, może mieć znaczny wpływ na poprawę odporności chemicznej szkielek krzemianowych.

Jednym z takich tlenków może być Al_2O_3 , dodawany do wielu przemysłowo produkowanych szkielek, także w celu przyspieszenia reakcji topienia zestawu surowców szklarskich.

2. Mechanizm procesu korozji szkła

Korozja szkła jest kompleksowym wzajemnym oddziaływaniem między powierzchnią szkła, a roztworem korozyjnym. Dzięki temu oddziaływaniu dochodzi do nieodwracalnych zmian zarówno na powierzchni szkła, jak i pod warstwą powierzchniową oraz w roztworze korozyjnym.

W wyniku wzajemnego oddziaływania powierzchni szkła z roztworem korozyjnym zachodzą procesy fizykochemiczne, których efektem jest:

- kongruentne rozpuszczanie szkła;
- selektywne ekstrahowanie niektórych składników szkła;
- tworzenie wtórnych warstw na powierzchni szkła.

Kierunek zachodzących procesów oraz ich szybkość zmieniają się w zależności od składu szkła i roztworu, pH roztworu, temperatury, czasu, objętości roztworu korozyjnego, stosunku powierzchni szkła i roztworu oraz szybkości przepływu roztworu.

Procesy korozyjne w wyniku wzajemnego oddziaływania powierzchni szkła z medium korozyjnym mogą więc następować w wyniku trzech głównych mechanizmów:

1. Rozpuszczania matrycy krzemionkowej szkła w wyniku reakcji powierzchniowych prowadzących do destrukcji więzby i przechodzenia tetraedrów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ze szkła do roztworu.
2. Dyfuzji jonów alkaliów, metali alkalicznych pomiędzy jonami tlenu.
3. Osadzania się niektórych składników roztworu na powierzchni szkła i/lub wytrącania się uprzednio rozpuszczonych składników szkła.

Z opisanych mechanizmów wynika, że procesy korozji są w głównej mierze procesami o kontroli dyfuzyjnej. Liczne badania krzemianowych szkieł sodowo-wapniowych potwierdzają ten fakt [7].

Szybkość procesu korozji zależna jest od dyfuzji jonów metali alkalicznych przez szkło w kierunku jego powierzchni, jak i ich transportu do roztworu. Badając szybkość reakcji dla układów prostych, stwierdzono zależność liniową między ilością wyługowanych jonów metali alkalicznych z pierwiastkiem czasu wyługowania tylko w pierwszym etapie reakcji, dalej – liniową zależność przebiegu procesu od czasu. Zmiana tej zależności związana jest ze zwalnianiem przebiegu procesu dyfuzji oraz zwiększaniem się grubości warstwy pośredniej (np. ochronnej warstwy żelu krzemionkowego) [7].

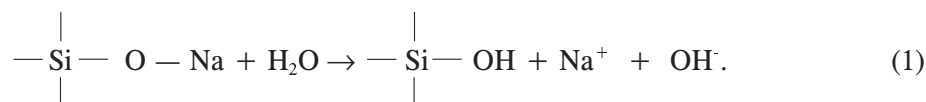
Odporność chemiczna szkła i wyrobów szklanych, w tym głównie opakowań szklanych, determinowana jest przede wszystkim odpornością szkła w środowisku z udziałem wody. Przy czym pod pojęciem wody rozumiemy nie tylko

wodę w czystej chemicznie formule – H_2O , ale również jako składnik kwasów i zasad. Przebieg reakcji na powierzchni szkła w wyniku oddziaływania wody na tę powierzchnię zależy od jej ilości i w związku z tym rozróżniamy reakcje zachodzące przy nadmiarze i niedomiarze wody.

3. Chemiczne reakcje na powierzchni szkła przy nadmiarze wody

Korozja szkła z udziałem wody zapoczątkowana jest wymianą jonów Na^+ (względnie innych jonów alkalicznych) ze szkła na jony H^+ . Dwuwartościowe jony metali ziem alkalicznych oraz krzemionka są trwale związane ze szkieletem krzemionkowym i reagują dużo wolniej. Jak już wspomniano, ilość wyługowanego materiału jest proporcjonalna do czasu – $t^{1/2}$. Po zakończeniu reakcji ze znajdującymi się na powierzchni szkła alkaliom, dalszy proces wzajemnego oddziaływania przenosi się w głębsze warstwy szkła, pokonując przeszkody więzby krzemianowej, a zatem dalszy postęp tego procesu determinowany jest wolnymi procesami dyfuzyjnymi.

Procesy oddziaływania szkła z wodą można przedstawić za pomocą następujących reakcji:

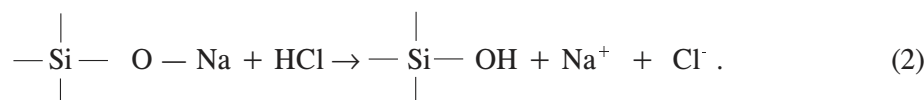


Zgodnie z reakcją (1) na powierzchni szkła powstają grupy silanowe (Si-OH), które chemicznie nie są trwałe, i pochodzący z grupy jon wodorowy, przemierzając się, zastępuje miejsce jonu alkalicznego wyługowanego ze struktury szkła, w tym przypadku jonu sodu (jeszcze bardziej zdolnego do dyfuzji). Im więcej alkaliów zawiera szkło, tym intensywniej ten proces zachodzi.

Powstałe rozpuszczalne wodorotlenki metali alkalicznych łatwo opuszczają miejsce powstania, rozpuszczając się w wodzie, a trudno rozpuszczalne wodorotlenki metali ziem alkalicznych pozostają na powierzchni szkła wraz z krzemionkowym szkieletem. Pojawiająca się warstwa powierzchniowa zdolna jest adsorbować także wodę fizyczną dzięki działaniu sił kapilarnych i wówczas następuje pęcznienie takiej warstwy. Powierzchniowa warstwa odróżnia się od szkła podstawowego podwyższoną koncentracją tlenku krzemu, dlatego nazywana jest „warstwą żelu krzemowego”, i jest przeniknięta bardzo drobnymi porami wypełnionymi produktami rozkładu. Warstwa żelu krzemionkowego spowalnia proces działania wody na szkło i pełni rolę warstwy ochronnej. W temperaturze wyższej od 60°C szybkość dyfuzji rośnie i woda może oddziaływać na dalsze niszczenie struktury szkła.

Początkowa warstwa żelu jest cienka i niewidoczna bez zastosowania przyrządów optycznych, a przezroczystość szkła jest w pełni zachowana. Warstwy grubości 100–200 nm powodują już zmianę współczynnika załamania światła i można je zobaczyć nieuzbrojonym okiem; przy dalszym wzroście grubości warstwa staje się biała i nieprzezroczysta.

Mechanizm korozji kwasowej jest podobny do korozji hydrolitycznej; w obu przypadkach zachodzi oddziaływanie jonów alkalicznych.

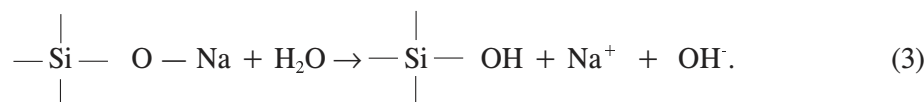


Roztwory soli oddziałują na szkło w podobny sposób jak woda.

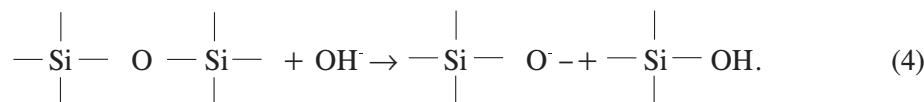
4. Chemiczne reakcje na powierzchni szkła przy niedomiarze wody (wilgoć atmosferyczna)

Szkło może reagować z wodą w postaci wilgoci występującej w otaczającej atmosferze w stanie gazowym i stanie ciekłym w postaci wyroszenia zachodzącego przy różnicy temperatur. Wilgoć może również pochodzić z użytych materiałów opakowaniowych.

Przy działaniu małej ilości wody w postaci wilgoci przebieg reakcji na powierzchni szkła znacznie się zmienia. Reakcja zgodnie z równaniem (3) przechodzi z oddziaływania hydrolitycznego w oddziaływanie zasadowe, wskutek przyłączenia jonów wodorotlenowych.

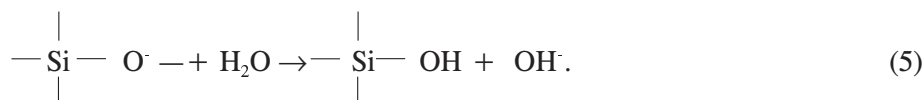


Dopóki oddziaływanie zasadowe jest silniejsze niż wodne, następuje uwalnianie się jonów OH⁻. Reakcja chemiczna przebiega według równania (4):



Grupa wodorotlenowa OH⁻ powoduje rozszczepienie wiązań między jonami krzemu z powstaniem tlenu niemostkowego.

Powstające zasadowe roztwory są higroskopijne i z atmosfery pochłaniają nowe porcje wilgoci (5), dzięki czemu nasila się oddziaływanie zasadowe i następuje rozrywanie wiązań mostkowych pomiędzy jonami krzemu, doprowadzając w ostateczności do zniszczenia powierzchniowej struktury szkła.



Należy podkreślić, że w reakcjach szkła przy udziale wilgoci produkty rozkładu powstające w kolejnych reakcjach na powierzchni szkła nie odgrywają w mechanizmie korozji tak ważnej roli, jak w przypadku reakcji z udziałem wody; mogą one oczywiście nasilać lub osłabiać dalsze niszczenie szkła.

W obecności w atmosferze kwaśnych tlenków: CO_2 , SO_2 , SO_3 i NO_x możliwe jest powstawanie na powierzchni szkła sodowo-wapniowych kwaśnych węglanów rozpuszczalnych w wodzie oraz węglanu i siarczanu wapnia. Mechanizm korozji szkła wskutek oddziaływania zanieczyszczonej wilgotnej atmosfery, określanej jako „wietrzenie szkła”, zachodzi wielostopniowo i stosunkowo powoli, o ile nie występują warunki szczególnie sprzyjające temu procesowi.

Zachowanie korozyjne alkalicznych (zwłaszcza sodowych) szkieł krzemianowych jest związane z koncentracją niemostkowych atomów tlenu w sieci strukturalnej szkła. Zawartość niemostkowych atomów tlenu ma wpływ na szybkość reakcji powierzchni szkła z H_2O , H^+ , H_3O^+ jak również na dyfuzyjność wody i jonów o charakterze modyfikatorów więźby szkła. Powszechnie uznaje się, że korzystny wpływ tlenku glinu przejawia się w wiązaniu jonów Na^+ , zarówno przez tetraedry (AlO_4^-) lub oktaedry (AlO_6^{3-}), jak i niemostkowe atomy tlenu. Koncepcja ta jest często wykorzystywana do kontrolowania odporności chemicznej szkieł sodowo-glinokrzemianowych drogą dodatku niewielkich ilości tlenku glinu [4].

5. Podatność opakowań szklanych na procesy korozyjne

Produkowane przez przemysł szklarski opakowania szklane przeznaczone do napełniania i przechowywania w nich produktów spożywczych z reguły odpowiadają trzeciej, niekiedy czwartej klasie odporności chemicznej na działanie wody w temperaturze 98°C według PN-ISO 719, w której pomiar stopnia oddziaływania hydrolitycznego wykonuje się przez analizę miareczkową roztworu ekstrakcyjnego; zużyciu roztworu kwasu solnego przyporządkowany jest równoważnik alkaliów wyrażony jako ilość tlenku sodu (Na_2O) na gram ziaren szkła. W tabeli 1 podano wartości graniczne dla przyjętych klas odporności szkła.

T a b e l a 1

Klasy odporności szkła według PN-ISO 719

Klasa odporności	Zużycie roztworu kwasu solnego na gram ziaren szkła [ml/g]	Równoważnik alkaliów wyrażony jako masa tlenku sodu na gram ziaren szkła [$\mu\text{g/g}$]
HGB 1	do i włączając 0,10	do i włączając 31
HGB 2	od 0,10 do i włączając 0,20	od 31 do i włączając 62
HGB 3	od 0,20 do i włączając 0,85	od 62 do i włączając 264
HGB 4	od 0,85 do i włączając 2,0	od 264 do i włączając 620
HGB 5	od 2,0 do i włączając 3,5	od 620 do i włączając 1085

Pomimo zadaawalającej klasy odporności hydrolytycznej szkła zdarzają się przypadki obniżenia odporności chemicznej w nowo wyprodukowanych wyrobach szklanych, które są zbyt długo albo niewłaściwie przechowywane.

Długotrwałe przechowywanie wyrobów szklanych w zmiennych warunkach atmosferycznych stwarza korzystne warunki do zapoczątkowania hydrolytycznej reakcji na powierzchni szkła z udziałem gazów znajdujących się w otaczającej atmosferze – określanych jako „wietrzenie szkła”.

Początkowo proces korozji zachodzi niezauważalnie, ale w miarę upływu czasu skutki korozji objawiają się w postaci widocznej warstwy iryzującej w wyniku interferencji światła, następnie tworzy się biały nalot zmywalny lub niezmywalny, w zależności od postaci utworzonych produktów; rozpuszczalnych w wodzie – węglany, lub nierozpuszczalnych – siarczany.

Korozyjne zmiany powierzchniowe zachodzą zarówno na powierzchni zewnętrznej, jak i wewnętrznej opakowań szklanych. W związku z tym zdarzają się przypadki niszczenia produktów żywnościowych zapakowanych w nowo wyprodukowane wyroby szklane wskutek zainicjowanych i rozwijających się procesów korozyjnych na wewnętrznej powierzchni szkła. Szczególnie charakterystyczne jest zachowanie butelek napełnionych alkoholem (mętnienie alkoholu, wytrącanie się osadu w postaci trudno rozpuszczalnych soli kwasu krzemowego) [13].

Równoległe do badań nad mechanizmem procesu korozji szkła jako tworzywa prowadzone są badania nad chemiczną odpornością opakowań szklanych. Interesujące dane podaje F. Geotti-Bianchini [8], w artykule dotyczącym chemicznej korozji powierzchni komercyjnych opakowań szklanych, na temat zależności składu szkła od warunków procesu formowania. Badania prowadzono przy użyciu nowoczesnych metod badawczych, takich jak: XPS (spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim), SIMS (spektroskopia masowa wtórnych jonów), EPMA (rentgenowska mikroanaliza przy użyciu sondy elektronowej), na próbkach szkła pobieranych z kropli szkła oraz

z uformowanego opakowania przed i po jego odprężaniu. Przy czym badano próbki z małych i dużych wyrobów.

Wyniki tych badań wskazują, że, w zależności od warunków formowania i odprężania wyrobów szklanych oraz ich rozmiarów, występują różnice w składzie chemicznym powierzchni uformowanych wyrobów i ich głębszych warstw powierzchniowych (do 50 nm). Zmiany składu chemicznego powierzchni szkielek sodowo-wapniowych w stosunku do założonego składu podstawowego (wyjściowego) dotyczą głównie zawartości: sodu, wapnia, krzemu i siarki. Wynikają one m. in. ze strat jonów Na^+ i Ca^{2+} związanym z lotnością podczas formowania wyrobów, ze wzrostem poziomu jonów Si^{4+} związanym z dealkalicacją, ze wzrostu zawartości jonów sodu po obróbce termicznej (odprężaniu, hartowaniu) związanego z dyfuzją Na^+ ku powierzchni oraz z obniżaniem poziomu zawartości siarki, prawdopodobnie w związku z redukcją i utworzeniem SO_2 .

T a b e l a 2

Składy chemiczne powierzchni szkła badanych opakowań [8]

Rodzaj opakowania	Powierzchnia	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	K_2O	MgO	BaO	SO_3
Opakowanie szklane (duże)	kropla	73,0	12,0	9,0	2,2	0,7	1,1	1,0	0,04
	wewnątrz	71,6	13,4	9,4	2,0	0,9	1,1	1,1	0,13
	na zewnątrz	73,5	12,2	8,9	2,5	0,6	1,1	1,0	0,10
	wewnątrz odprężone	71,6	13,8	9,2	2,0	0,9	1,1	1,1	0,18
	na zewnątrz odprężone	73,0	12,8	8,9	2,1	0,7	1,1	1,0	0,10
Skład podstawowy		71,6	13,4	9,5	2,0	0,9	1,1	1,1	0,15

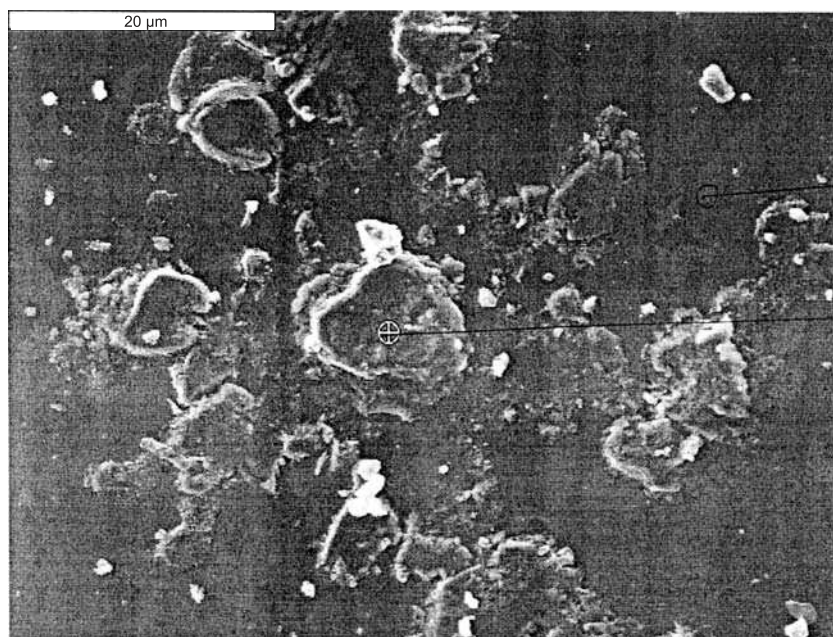
Niektórzy autorzy sugerują, że skład chemiczny powierzchni szkła jest pochodną zespołu czynników określających warunki procesu formowania (*workability*).

Według J. P. Poole'a [11] reakcje na powierzchni kropli szkła mogą prowadzić do tworzenia się tzw. naskórka, wpływającego na proces formowania, którego skład może ulegać zmianie pod wpływem atmosfery, kontaktu ze smarami i formą. Zgodnie z tym założeniem sugeruje się, że na stosunkowo szybką inicjację procesów korozyjnych powierzchni wyrobów szklanych wpływ może mieć podwyższona wilgotność powietrza podczas formowania oraz adsorpcja na świeżo uformowanej powierzchni szkła lotnych związków pochodzących z par oleju i smarów. Zarówno te związki, jak i para wodna łatwo oddziałują ze świeżo uformowaną niewysyconą chemicznie powierzchnią szkła.

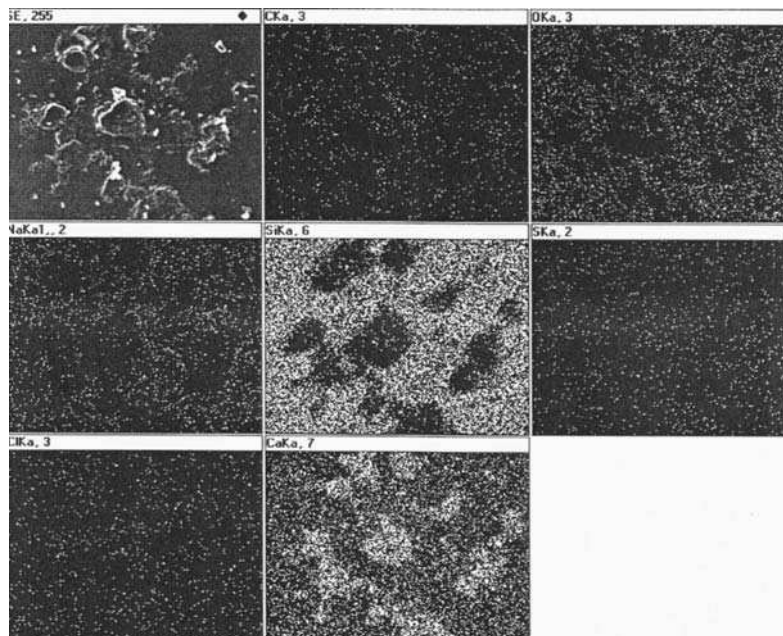
W Oddziale Szkła w Krakowie prowadzono badania odwzorowujące skrajne warunki przechowywania butelek i badano wpływ tych warunków na odporność chemiczną wyrobów szklanych [9]. Butelki pobrane bezpośrednio z taśmy

produkcyjnej poddawane były kolejnym cyklom grzania i chłodzenia, symulującym przybliżone warunki przechowywania. Testy korozyjne prowadzone w wygrzewarce przy stałej wilgotności powietrza 80% polegały na podgrzewaniu do temperatury 50°C butelek luzem oraz w pakietach zafoliowanych, następnie przetrzymywaniu w tej temperaturze w ciągu pięciu godzin i schładzaniu do temperatury otoczenia. Liczba cykli, po których oceniano i badano stan powierzchni szkła, wynosiła od 4 do 20, tj. łącznie od 20 do 100 godzin. Powierzchnię szkła z najintensywniejszymi zmianami korozyjnymi badano przy pomocy elektronowej mikroskopii skaningowej, a zmianę stopnia odporności w zależności od liczby cykli określano badając wewnętrzną odporność chemiczną butelek.

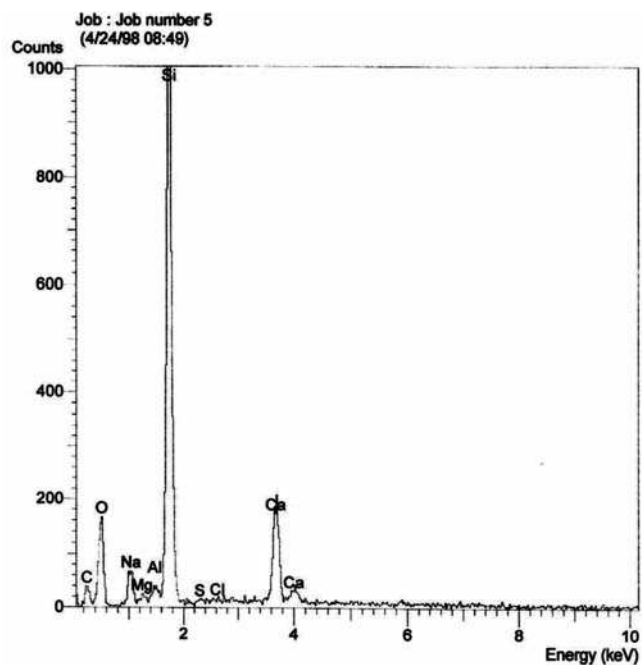
Z przeprowadzonych badań wynika, że już po czterech cyklach testu korozyjnego można zauważyć tworzenie się na wewnętrznej powierzchni korpusu butelki widocznego zmętnienia. Ze zwiększeniem liczby cykli i tym samym czasu działania niekorzystnych warunków na butelkach mających stały kontakt z atmosferą, czyli niefoliowanych, postępowała intensyfikacja procesów korozyjnych, uwiadczniających się poprzez wyraźne zmiany na powierzchni szkła w postaci plam i wykwitów (ryc. 1). Rycina 3 przedstawia analizę chemiczną EDX powierzchni szkła w obszarze bez wyraźnego nalotu, natomiast ryc. 4 analizę chemiczną z obszaru występowania nalotu. W butelkach, które były szczelnie



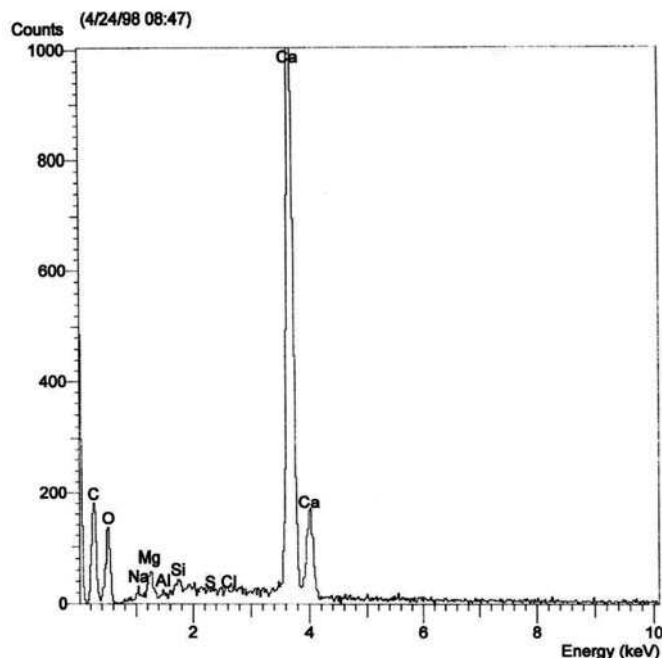
Ryc. 1. Obraz SEM powierzchni szkła butelki z osadem powstałym w wyniku procesu korozji z udziałem wilgoci



Ryc. 2. Obraz SEM oraz mapping pierwiastków analizowanej powierzchni szkła butelki z osadem powstałym w wyniku korozji



Ryc. 3. Analiza chemiczna EDX z obszaru szkła bez nalotu



Ryc. 4. Analiza chemiczna EDX obszaru nalotu na szkłe

zafoliowane w pakiety, procesy korozyjne przebiegały ze znacznie mniejszym natężeniem.

W ramach badań butelki poddawano również ługującemu działaniu wody destylowanej o temperaturze 98°C. Odporność chemiczną powierzchni badanych butelek na działanie wody określono poprzez równoważnik alkaliczny (tab. 3).

T a b e l a 3

Odporność chemiczna powierzchni butelek na działanie wody

Opis warunków eksperymentu	Równoważnik alkaliczny [$\mu\text{g Na}_2\text{O}/100\text{ ml}$ roztworu]
Butelka bezpośrednio z produkcji	62
Butelka przetrzymywana w temp. 50°C przez 20 godz.	56
Butelka przetrzymywana w temp. 50°C przez 100 godz.	316
Zafoliowany pakiet butelek przetrzymywany przez 70 godz. w temperaturze 50°C.	198

Podobne badania prowadzili też J. Gułojan i W. Szełomiencowa [10]. Stwierdzili oni, że bezpośrednio po wyprodukowaniu butelek średnia zawartość Na_2O na wewnętrznej powierzchni nie przekracza 1 mg/l, podczas gdy po kilku miesiącach ich przechowywania ilość ta wzrasta i wynosi ok. 25 mg/l. Ci sami au-

torzy opracowali również metodę kontroli stanu wewnętrznej powierzchni butelek, opartą na zastosowaniu wskaźnika w postaci błękitu metylowego, który jest jednym z podstawowych wskaźników chemicznych i dysocjuje w roztworze według wzoru:



W kontakcie roztworu tego wskaźnika z żelazem kwasu krzemowego dodatni jon barwnika adsorbuje się na ujemnie naładowanej powierzchni warstwy żelaza i w konsekwencji powierzchnia szkła przybiera odcień błękitny. Mechanizm adsorpcji błękitu metylowego można wyjaśnić następująco: zgodnie z reakcją na powierzchni szkła znajdują się grupy silanowe ($-\text{SiOH}$), które ulegają dysocjacji według wzoru:



Jony H^+ wraz z jonami SiO^- przechodzą do fazy ciekłej, tworząc na granicy faz powierzchniową warstwę przeciwnie naładowaną. Wynikający potencjał określają zarówno jony H^+ , jak i OH^- , wpływające na stopień dysocjacji grup SiOH , przy czym jony OH^- sprzyjają dysocjacji, a jony H^+ opóźniają ją. Ze wzrostem pH roztworu wzrasta ujemne naładowanie powierzchni, co prowadzi do wzmocnienia adsorbującej skłonności żelaza krzemionkowego w stosunku do dodatnio naładowanych jonów i do powstania trudno rozpuszczalnych związków powierzchniowych.

Zastosowanie błękitu metylowego jako indykatora do oceny stopnia korozji szkła wewnątrz butelek badano na partii butelek, które przechowywano na wolnym powietrzu, bez zadaszania, przez rok. Co miesiąc sprawdzano, przy zastosowaniu indykatora, stopień jego adsorpcji na powierzchni szkła. W tak przechowywanych butelkach już po dwóch miesiącach pojawiały się pierwsze oznaki zmian powierzchniowych w postaci pojedynczych zabarwionych plam. W miarę wzrostu okresu przechowywania na powierzchni butelek powstawały plamy nierównomiernie rozłożone, o różnej intensywności zabarwienia, świadczące o rozwoju procesu destrukcji szkła, a zarazem również o chemicznej niejednorodności powierzchniowych warstw szkła.

W ramach badań przeprowadzono również badania polegające na obserwacji butelek napełnionych alkoholem, z widocznymi już początkowymi zmianami korozyjnymi. Już po upływie 1–2 miesięcy w alkoholu pojawiały się igielkowate i łuskowate twory – charakterystyczne dla kryształów kwasu krzemowego, a następnie pojawiały się osady. Średni wynik analizy chemicznej tego rodzaju osadów był następujący: 57,7 % SiO_2 , 7,2% Al_2O_3 , 16,4% CaO , 8,6% MgO , 2,7% Na_2O , 6,6% pozostałe. Duża zawartość SiO_2 i znaczna zawartość Al_2O_3 , CaO i MgO świadczą o naruszeniu szkieletu krzemionkowego i wyługowaniu podstawowych składników szkła. Niska zawartość Na_2O wiąże się z części-

wym przechodzeniem tego tlenku do roztworu w postaci rozpuszczalnych krzemianów. Po roku przechowywania, w butelkach z powierzchnią korozją, skład chemiczny osadu uległ zmianie, tj. zwiększyła się ilość wyługowanego CaO i Na₂O, co należy wiązać z wytrącaniem trudno rozpuszczalnych krzemianów sodowo-wapniowych. Równocześnie badano pH alkoholu i stwierdzono, że ze wzrostem okresu przechowywania alkoholu w butelkach wzrasta jego alkaliczność – od początkowego pH ok. 7 do pH = 9 przy przechowywaniu przez 4–6 miesięcy. Po osiągnięciu pH = 9,5 następowała stabilizacja tej wartości, a niekiedy nawet jej obniżenie, co można tłumaczyć powstawaniem złożonych nierozpuszczalnych krzemianów w osadzie i ich częściowym wiązaniu się z krzemianami w szkłe.

6. Wnioski

Stan i właściwości powierzchni wyrobów szklanych mają związek z warunkami produkcji i późniejszego przechowywania. Warunki te w znaczący sposób wpływają na odporność chemiczną powierzchni szkła, zwłaszcza przy jej kontakcie z czynnikami korozyjnymi.

Procesy korozyjne zachodzące na powierzchni szkła determinowane są składem chemicznym szkła, temperaturą, wilgotnością i agresywnością otaczającego środowiska oraz czasem oddziaływania. Korozja szkła jest procesem złożonym i może przebiegać według różnych mechanizmów.

W procesie przechowywania i napełniania opakowań szklanych najbardziej niebezpieczna dla powierzchni szkła jest korozja w środowisku alkalicznym, która najczęściej zachodzi przy działaniu wilgoci atmosferycznej.

Działanie wilgotności wraz z zanieczyszczeniem środowiska (CO₂, SO₂) stymuluje procesy korozyjne zwane „wietrzeniem szkła”. W wyniku hydratacji powstają roztwory alkaliczne, działające na szkło zdecydowanie mocniej niż cząsteczki wody, a w kolejnym etapie procesu może nastąpić hydroliza krzemianów, w wyniku której powstaje na powierzchni szkła żel krzemionkowy. W reakcji z gazami z powietrza atmosferycznego mogą tworzyć się na powierzchni szkła również uwodnione kwaśne węglany i/ lub siarczany sodu i wapnia.

Powstanie osadów korozyjnych na powierzchni opakowań szklanych dyskwalifikuje takie wyroby szklane pod względem jakościowym i muszą one być eliminowane w zakładach napełniających.

Składy chemiczne współczesnych opakowań szklanych, produkowanych w krajowych hutach szkła, należą do typowych średnich składów szkieł tego typu topionych w świecie i odpowiadają wymogom fizykochemii szkła i wynikającym z tego właściwościom użytkowym, w tym odporności chemicznej.

Stosowany obecnie sposób pakowania i magazynowania opakowań szklanych na paletach, szczelnie zabezpieczonych folią termokurczliwa, w zadaszonych i przewiewnych magazynach jest wystarczający przy przestrzeganiu właściwego czasu przechowywania. Przechowywanie wyrobów na powietrzu przy zmiennych warunkach temperatury prowadzi do kondensacji wilgoci i jej wykroplenia na powierzchni szkła. Jest to główna przyczyna, która wraz z zanieczyszczeniem środowiska prowadzi do inicjacji procesów korozyjnych zachodzących na powierzchni opakowań szklanych.

Literatura

- [1] V o l f M. B., *Chemical Approach to Glass*, Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo 1984.
- [2] S h o l z e H., *Glass. Nature, Structure and Properties*, Springer Verlag, New York Inc., New York 1991.
- [3] P a u l A., *Chemistry of Glasses*, Chapman and Hall, London–New York, 1982.
- [4] H a m i l t o n J. P., P a n t a n o C. G., „J. Non-Cryst. Solids”, 222, 1997, s. 167–174.
- [5] H e l e b r a n t A., „Sklar a ceramik” 56 (2006), 7–8, s. 124–127.
- [6] H o l l a n d L., *Properties of Glass Surfaces*, London 1964.
- [7] J e b s e a n - M e r w e d e l H., B r ü c k n e r R., *Glastechnische Fabrikationsfehler*, Springer Verlag, Berlin 1986.
- [8] G e o t t i - B i a n c h i n i F., *Surface Chemistry of Commercial Glass Containers*, Würzburg 1995.
- [9] G r o c h a l E., Praca naukowo-badawcza ISiC OZ w Krakowie, Kraków 1998.
- [10] G u ł o j a n J., S z e ł o m i e n c e w a W., „Stieкло i ceramika”, 2000, 8, s. 18–22.
- [11] P o o l e J. P., „Glass Industry”, 78 /3/, 1967, s. 129–136.
- [12] *Multi-method characterization of soda-lime glass corrosion*. Report of the ICG. Glass Sci. Technol. 75 (2002) 1, s. 20–33.
- [13] R y b a r i k o v a L., *Vliv organických sloučenin na korozi skla*, „Sklar a ceramik”, 47 (1997), 12, s. 281–285.

ELŻBIETA GROCHAL

CHEMICAL RESISTANCE OF SILICA GLASSES IN ASPECT OF ITS VULNERABILITY TO CORROSION PROCESSES

Chemical resistance, is ability to resist of destructing activity of water solutions and atmospheric factors which is one of most important glass feature. It depends predominantly from chemical composition of glass and from its vulnerability to corrosion processes in high humidity environment. In the article presented was glass corrosion mechanism and conditions influencing glass packaging vulnerability to corrosion processes.