

### ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

# ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

# ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΥΑΛΟΜΑΖΑΣ ΜΕ ΘΕΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΑΞΙΑ

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΚΟΤΖΑΜΠΑΣΗ ΜΑΡΙΑ – ΕΛΛΗ

Επιβλέπουσα καθηγήτρια :

ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2013

Στους αγαπημένους μου γονείς, Ιγνάτιο και Χαρούλα

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πŀ	ЕРІЛНѰН	12
AE	BSTRACT	14
Θŀ	ΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	16
1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΑΝΑΦΟΡΙΚΑ ΜΕ ΤΕΧΝΗ	<b>THN</b> 17
2. '	TO IIYPITIO (Si) KAI H XHMEIA TOY	22
2.1	ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ(Si)	22
2.2	2 Н ХНМЕІА ТОҮ ПҮРІТІОҮ (Si)	24
2.2	2.1 Πυριτίδια	24
2.2	2.2 Υδρογονούχες ενώσεις του πυριτίου – Σιλάνια	24
2.2	2.3 Αλογονούχες ενώσεις του πυριτίου	25
2.2	2.4 Οξυγονούχες ενώσεις του πυριτίου	25
2.3	Β ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (Si)	30
2.4	ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	31
2.4	.1 Ζεόλιθοι	31
2.4	l.2 Γυαλί	32
2.4	.3 Τσιμέντο	32
2.4	Ι.4 Σιλικόνες	33
3.	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΣΑΝ ΥΛΙΚΟ	34
3.1	ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ	34
3.1	.1. Το διοξείδιο του πυριτίου και τα αλκάλια	39
3.1	2 Οξείδια μετάλλων που προστίθενται στο γυαλί	39
3.1	3 Μεταλλικά οξείδια που παρέχουν χρώση	40
3.2	$P H A \Phi Y A \Lambda \Omega \Sigma H$ (devitrification)	41
3.3	3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΥΑΛΙΟΥ	42
3.4	ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΚΟΠΙΕΣ	48
3.5	Ο ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΥΑΛΙΟΥ	51
3.6	5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ ΓΥΑΛΙΟΥ	53
3.6	5.1 Ενδογενείς παράγοντες φθοράς	53
3.6	5.1.1 Η σύσταση του γυαλιού	53
3.6	5.1.2 Υλικά που σχηματίζουν το δίκτυο του γυάλινου κόσμου	54
3.6 3.6	5.1.3 Υλικά που τροποποιούν το δίκτυο του γυάλινου κόσμου-Ευτηκτικά 5.1.4 Υλικά που σταθεροποιούν το δίκτυο του γυάλινου κόσμου	54 55
3.6	5.1.5 Άλλοι τροποποιητές του δικτύου του γυάλινου κόσμου	55
3.6	5.1.6 Μεταλλικά οξείδια που παρέχουν χρώση	56
3.6	5.1.7 Τεχνική Μορφοποίησης	56
3.6	5.2 Εξωγενείς παράγοντες φθοράς	56
3.6	5.2.1 Χημικοί Παράγοντες	56

3.6.2.2 Βιολογικοί Παράγοντες	65
3.6.2.3 Μηχανικοί Παράγοντες	66
3.6.2.4 Ατμοσφαιρικοί Ρύποι	66
3.6.2.5 Υπεριώδης Ακτινοβολία(UV)	67
3.6.3 Αποτελέσματα της φθοράς	68
4. ΤΟ ΧΡΩΜΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ	<b>Y TO</b> 69
4.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	69
4.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟ ΓΥΑΛΙ	70
4.3 ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑ	71
4.4 ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΩΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ	AYTA 74
4.4.1 Ειδικά εφέ	76
4.5 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ (Cr) ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΤΟ ΧΡΩΜΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟ	)Y76
4.6 ΑΛΛΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΠΟΥ ΠΡΟΣΔΙΔΟΥΝ ΧΡΩΜΑ ΣΤΟ ΓΥΑΛΙ	77
4.6.1 Σίδηρος (Fe)	77
4.6.2 Μαγγάνιο (Mn)	77
4.6.3 Χαλκός (Cu)	77
4.6.4 Κοβάλτιο (Co)	77
4.6.5 Νικέλιο (Ni)	78
4.6.6 Χρυσός (Au)	78
4.6.7 Άργυρος (Ag)	78
4.6.8 Τιτάνιο (Ti)	78
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	80
ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	82
5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΣΚΟΝΗΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΗ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΜΕΝΗ ΥΑΛΟΜΑΖΑ	<b>АПО</b> 82
5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	82
5.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΕΤΑΙ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΜΕΝΗ ΥΑΛΟΜΑΖΑ	АПО 89
5.2.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	89
5.2.1.1 Γενικά	89
5.2.1.2 Αποτελέσματα και σχόλια AAS	93
5.2.2 Μέθοδος φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-II	R)97
5.2.2.1 Γενικά	97
5.2.2.2 Αποτελέσματα και σχόλια FT-IR	102
5.2.3 Ζ-δυναμικό	105
5.2.3.1 Γενικά	105
5.2.3.2 Αποτελέσματα και σχόλια z-δυναμικού	105
5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	108

6. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΤΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ	<b>Σ ΤΩΝ</b> 109
6.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	109
6.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΩΝ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗΝ Μ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)	ΈΘΟΔΟ 115
6.2.1 Αποτελέσματα και σχόλια AAS	115
6.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΩΝ ΓΥΑ ΦΙΑΛΩΝ	λΙΝΩΝ 120
6.3.1 Μέθοδος περίθλασης ακτινών X (X – RAY DIFFRACTION, XRD)	121
6.3.1.1 Γενικά	121
6.3.1.2 Αποτελέσματα και σχόλια XRD	124
6.3.2 Μέθοδος FT-IR	126
6.3.2.1 Αποτελέσματα και σχόλια	126
6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	128
7. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΤΗΣ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ	<b>Σ ΤΩΝ</b> 129
7.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	129
7.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΟΜΜΑΤΙΩΝ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ ΠΡΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	4ΣINOY 139
7.2.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	139
7.2.1.1 Αποτελέσματα και σχόλια AAS	139
7.2.2 Μέθοδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)	146
7.2.2.1 Γενικά	146
7.2.2.2 Αποτελέσματα και σχόλια SEM	150
7.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	153
8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	154
8.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	154
8.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	156
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	157

### ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 : Περίτεχνα βάζα σαν και αυτό που περιλαμβάνουν πληθώρα χρωμάτων	v
δυσκολεύουν την διαδικασία παραγωγής, μίας και κάθε χρώμα έχει διαφορετικές χημικές κα	ι
φυσικές ιδιότητες	)
Εικόνα 1.2 : Η εκθαμβωτική εμφάνιση του εσωτερικού του ναού Sainte-Chapelle στο	)
Παρίσι	)
<b>Εικόνα 1.3</b> : Λουλούδια Blaschka φτιαγμένα από γυαλί	
<b>Εικόνα 2.1</b> : Πυρίτιο	2
Εικονα 2.2 : Απεικονιση βασικης μοναδας πυροπυριτικών ορυκτών	/
<b>Εικόνα 2.3</b> : Απεικόνιση ινοπυριτικών ορυκτών απλης αλυσίοας	/ >
Elkova 2.4. Απεικόνιση ινολυμετικών ορυκτών συμπης αποτοίοας	) 2
<b>Εικόνα 2.5</b> · Απεικόνιση κυκλικών ποριτικών ορυκτών	) )
Eiκόνα 2.0 · Αλεικονιση φυλωλοριτικών ορυκτών····································	Ĺ
<b>Εικόνα 3.1</b> · Αναλαρμοτάσεις του τετρατορού SiO · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	5
<b>Εικόνα 3.3</b> · Δίκτυο Άμορφου (υαλώδους) SiO <sub>2</sub> $35$	í
<b>Εικόνα 3.4</b> : Επιοροή των τοοποποιητών στην δομή του SiO <sub>2</sub> 38	3
Εικόνα 3.5 : Διάφορα σγήματα γυάλινων φιαλών	ĺ
Εικόνα 4.1 : Διάφορες απογρώσεις σε γυάλινα μπουκάλια	)
Εικόνα 4.2 : Μωσαϊκό φτιαγμένο από διαφορετικού χρώματος κομμάτια γυαλιού	)
Εικόνα 5.1 : Πειραματική διάταξη μελέτης της μέγιστης φθοράς σκόνης γυαλιού κατά την	,
επαφή του με ακραία pH διαλυμάτων και υψηλή θερμοκρασία 60°C83	j
Εικόνα 5.2 : Πλαστικά ποτήρια πληρωμένα με διαλύματα HCl και NaOH και σκόνη γυαλιοι	5
πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής κατά την παραμονή τους στην κατάψυξη ( 20°C)	-
<b>Εικόνα 5.3</b> : Επιτραπέζιο πεγάμετος.	5
Εικόνα 5.4 : Απεικόνιση των pH των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιου	5
παλιάς και νέας παραγωγής στους 60°C	7
Εικόνα 5.5 : Απεικόνιση των pH των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιου	5
παλιάς και νέας παραγωγής στους -20°C88	3
Εικόνα 5.6 : Συσκευή φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS)92	2
Εικόνα 5.7 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm <sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού απο	Ś
διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγή	5
σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για μία ώρα93	3
Εικόνα 5.8 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm <sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιοι	j
από διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέα	5
παραγωγης σε διαφορα διαλυματα στους 60°C για μία ώρα	ł
<b>Εικονα 5.9</b> : Απεικονίση των συγκεντρωσεών ιοντών S1/cm <sup>-</sup> επιφανείας σκονης γυαλίου απο	)
οιηθηματα που προεκυψαν μετα απο παραμονη σκονης γυαλιου παλιας και νεας παραγωγη	5
	) (
<b>Είκονα 5.10</b> . Αλεικονιση των συγκεντρώσεων τοντών Ca/ciii ελιφανείας σκονής γυαλιού $\pi \alpha$ λιάς και νέα	) ~
$\pi$ αραγωνής σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για μία ώρα	5
$F_{i}$ κάνα 5 11 · Σχηματικό διάχοραμμα του συμβολομέτοου Michelson 99	י ג
<b>Εικόνα</b> 5.12 · Η πρέσα που χοησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δισκίων από τη	,
νηρασιένη σκόνη γυαλιού	í
<b>Εικόνα 5.13</b> : Φάσμα FTIR σκονών που πορέργονται από ωιάλες πράσινου γρώματος νέα	2
παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους $60^{\circ}$ C για 1h υπό ανάδευση	5
Εικόνα 5.14 : Φάσμα FTIR σκονών που προέργονται από φιάλες πράσινου γρώματος παλιά	ς
παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους $60^{\circ}$ C για 1h υπό ανάδευση103	5
Εικόνα 5.15 : Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος νέα	5
παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους -20° C για 1h με σταδιακή ανάδευση103	;

Εικόνα 5.16 : Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς
παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους -20° C για 1h με σταδιακή ανάδευση104
Εικόνα 5.17 : Τιμές του z-δυναμικού για σκόνες από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και
νέας παραγωγής που παρέμειναν στους $60^\circ  m C$ για 1 ώρα σε διάφορα υδατικά διαλύματα107
Εικόνα 5.18 : Τιμές του z-δυναμικού για σκόνες από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και
νέας παραγωγής που παρέμειναν στους -20°C για 1 ώρα σε διάφορα υδατικά διαλύματα…107
<b>Εικόνα 6.1</b> : Πλαστικά φιαλίδια πληρωμένα με τα δείγματα που παρελήφθησαν κατά την $1^{\eta}$ ,
$3^{\eta}$ , $7^{\eta}$ , $15^{\eta}$ και $35^{\eta}$ ημέρα διεξαγωγής του πειράματος110
Εικόνα 6.2 : Φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, 2 εκ των οποίων
(αριστερά) είχαν πληρωθεί με HNO3 και οι υπόλοιπες 2(δεξιά) με NaOH. Η λήψη της
φωτογραφίας έγινε μετά το πέρας και των 35 ημερών στους 60°C και αφότου είχαν αφαιρεθεί
τα διαλύματα από τις φιάλες
Εικόνα 6.3 : Φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, 2 εκ των οποίων
(αριστερά) είχαν πληρωθεί με απιονισμένο νερό και οι υπόλοιπες 2(δεξιά) με υπερκαθαρό
νερό. Η λήψη της φωτογραφίας έγινε μετά το πέρας και των 35 ημερών στους 60°C και
αφότου είχαν αφαιρεθεί τα διαλύματα από τις φιάλες
Εικόνα 6.4 : Απεικονιση των pH των διαλυμάτων που περιεχονταν σε φιάλες πράσινου
χρώματος νέας παραγωγής κατά την 1°, 3°, 7°, 15° και 35° ημερα παραμονής τους στους 60°C113
Εικόνα 6.5 : Απεικόνιση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου
χρώματος παλιάς παραγωγής κατά την $1^{\eta}$ , $3^{\eta}$ , $7^{\eta}$ , $15^{\eta}$ και $35^{\eta}$ ημέρα παραμονής τους στους
60°C114
Εικόνα 6.6 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm <sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από
τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, οι οποίες
εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες116
Εικόνα 6.7 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm <sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης
από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, οι
οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες117
Εικόνα 6.8 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιοντών S1/cm <sup>-</sup> επιφανείας γυαλινής φιαλής από
τα διαλυματά που προεκύψαν από τις φιαλές πρασινού χρωματός παλιάς παραγωγής, οι
<b>Είκονα 6.9</b> : Απεικονισή των συγκεντρωσεών ιοντών Ca/cm επιφανείας γυαλινής φιαλής
and it olarophila not necessary and its quares nearing $27 \pm 25$ was a subly with $120$
$F_{\rm Leon}$ (4.1) $F_{\rm Leon}$
<b>Είκονα 0.10</b> : Ψίαλες πρασινού χρωματός παλίας και νέας παραγωγής, 2 εκ των οποίων $(\alpha_{2})$ στο (αραγωγής) είναν πληρωθεί με Νο CO και οι υπόλοιπος 2(δεξιά) με ΝοOH Η λήνη πης
(uptotepu) $\epsilon t_2 u = 1 \lambda_2 CO_3 Kut of onovolites 2(0 \epsilon_1 u) \mu \epsilon 1 \lambda_0 0 11. 11 kupping the second size in the second size in$
φωτογραφίας εγίνε μετά το περάς και των 35 ημερών στους σο C και αφοτου είχαν αφαιρεσεί τα διαλύματα από τις φιαλές
$F_{\mu}$ το τη
2121 2001 2001 2001 2001 2001 2001 2001
Εικόνα 6.12 · Απεικόνιση ακτινών Χ όταν πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με νωνία
ποόσπτωσης θ
Εικόνα 6.13 : Σγηματική αναπαράσταση των επιμέρους τμημάτων ενός οργάνου XRD 124
<b>Εικόνα 6.14 :</b> Ακτινοδιανοάμματα επικαθίσεων γυάλινων φιαλών με Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 125
Εικόνα 6.15 : Ακτινοδιανοάμματα επικαθίσεων γυάλινων φιαλών με NaOH
Εικόνα 6.16 : Φάσμα FTIR επικαθίσεων που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος
νέας παραγωγής και που παρέμειναν για 35 ημέρες στους 60°C
Εικόνα 6.17 : Φάσμα FTIR επικαθίσεων που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος
παλιάς παραγωγής και που παρέμειναν για 35 ημέρες στους 60°C
Εικόνα 7.1 : Πλαστικός περιέκτης πολυπροπυλενίου με πλέγμα από πετονιά. (BHMA 1°).129
Εικόνα 7.2 : Πλαστικός περιέκτης πολυπροπυλενίου, έχοντας κομμάτι γυαλιού
ισορροπημένο πάνω στο πλέγμα και πληρωμένος με διάλυμα. (BHMA 2°)130
Εικόνα 7.3 : Πλαστικός περιέκτης πολυπροπυλενίου που εμπεριέχει το κομμάτι γυαλιού και
το διάλυμα καλυμμένος με αλουμινόχαρτο. (BHMA 3°)131

Εικόνα 7.4 : Περιέκτες πολυπροπυλενίου πληρωμένοι με ΗΝΟ3 και ΝαΟΗ και κομμάτια
γυάλινης φιάλης πράσινου χρώματος νέας και παλιάς παραγωγής (όπως φαίνονται στην
εικόνα) πριν εισαχθούν στους 60° C132
Εικόνα 7.5 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε
πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου
χρώματος νέας παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C133
Εικόνα 7.6 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε
πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου
χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C135
Εικόνα 7.7 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε
πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου
χρώματος νέας παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C137
Εικόνα 7.8 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε
πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου
χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C138
Εικόνα 7.9 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm <sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών
από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς και νέας
παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες141
Εικόνα 7.10 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm <sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων
κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς
και νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15
μέρες142
Εικόνα 7.11 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm <sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων
κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς
και νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15
μέρες
Εικόνα 7.12 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm <sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων
κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς
και νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15
$\mu \epsilon \rho \epsilon \varsigma \dots \dots$
Εικονα 7.13 : Διαγραμμα λειτουργιας ηλεκτρονιακου μικροσκοπιου σαρωσης SEM148
<b>Εικονα</b> /.14 : Κομματί γυαλίνου μπουκαλίου νέας παραγωγής – αναφοράς (μεγεθύνση x
1000)150
<b>Είκονα</b> 7.15 : $\Delta$ ιαγραμμα και πινακάς. $2$ ιοιχειακή αναλύση κομματίου γθαλίνου μπουκαλίου
Vεας παραγωγής - αναφορας (μεγεθυνοή x 1000)
EIKOVU 7.10 : Kommuti youkivoo muookukioo veus hupuyuyi $(\zeta - u)$ HCI kui pjin $(V_3)$
$(\mu \epsilon \gamma \epsilon 00001] \times 1000)$
Eikova 7.17. Διαγραμμα και πινακας. $2101/2810$ κη αναλύση κομματισύ γυαλινού μπουκαλίου μέσε παραγωνής 15 μέρες το HCl (μονέθυνση x 1000)
$F_{\mu c \delta \nu a} = 7.18 \cdot \Delta_{1} \delta_{\nu c \sigma} \Delta_{\mu c \sigma} = \pi C_{1} (\mu \epsilon_{\gamma} \epsilon_{0} 0 \nu c) + \pi C_{1} (\mu \epsilon_{\gamma} \epsilon_{\gamma} 0 \nu c) + \pi C_{1} (\mu \epsilon_{\gamma} \epsilon_{\gamma} 0 \nu c) + \pi C_{1} (\mu \epsilon_{\gamma} \epsilon_{\gamma} 0 \nu c) + \pi C_{1} (\mu \epsilon_{\gamma} 0$
$P_{\rm rec}$ παραγωνής – 15 μέρες σε HNO <sub>2</sub> (μενέθυνση x 1000) κομματιού γυαλινού μπουκαλιού $152$
$F_{1}$ F $T_{1}$ F $T_{$
$(\text{usv}\acute{e}\text{flux}m) = 1000)$
Εικόνα 7.20 : Διάνοαμμα και πίνακας Στοιγειακή ανάλυση κοιματιού νυάλινου μπουκαλιού
νέας παραγωγής – 15 μέρες σε NaOH (μεγέθυνση x 1000)

### ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 2.1</b> : Ορυκτολογική σύσταση του φλοιού της γης
Πίνακας 3.2 : Ταξινόμηση Οξειδίων αναλόγως του ρόλου τους στην υαλωσή σόμη
<b>Πινακας 3.2</b> . Γαζινόμηση Οζεισιών σε στασεροποιητικά και ευτηκτικά
Πίνακας 3.4 · Κύρια συστατικά αυσί του προσοιοσού στην δαλομαζα
<b>Πίνακας 4.1</b> · Σειρά αυξανόμενης ευκολίας οξείδωσης ιόντων $72$
<b>Πίνακας 4.1</b> . Σειρα αυζανομένης ευκολίας οζειδωσης ιοντών
$CaO-SiO_2$
Πίνακας 4.3 : Διακυμάνσεις συστάσεως γυαλιών νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου (soda-lime-
silicate glasses)
Πίνακας 5.1 : Περιεκτικότητες, όγκοι ή μάζες διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (σκόνη
γυαλιού)
Πίνακας 5.2 : Πίνακας με δεδομένα ειδικής επιφάνειας για την σκόνη γυαλιού παλιάς
παραγωγής
Πίνακας 5.1 : Πίνακας με δεδομένα ειδικής επιφάνειας για την σκόνη γυαλιού νέας
παραγωγής
$\frac{11}{100}$ μάτας 5.4 . Καταγραφή των ρ11 των οτησηματών από την επεξεργασία γυαλιού παλίας και νέας παραγωγής στους 60°C
$Π$ ίνακας 55 · Κατανοαφή των υδοουονοκατιόντων $[H^+]$ των διηθημάτων από την
<b>πινακάς</b> $3.3$ <b>·</b> Κατάγραψη των υσρογονοκατιοντών [11] των υποτηματών από την strekeovagía σκόμης μαράλιου παλιάς και νέας παραγωγής στους 60°C
Πίνακας <b>5 6</b> · Κατανοαφή των pH των διηθημάτων από την επεξεργασία συαλιού παλιάς και
$\frac{1}{100}$ μέας παραγωνής στους -20°C
<b>Πίνακας</b> 57 · Κατανοαφή των υδοονονοκατιόντων $[H^+]$ των διηθημάτων από την
επεξεονασία σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής στους -20°C 89
<b>Πίνακας 5.8</b> · Ποσοστό τονισμού μετάλλων μερικών αλκαλίων και αλκαλικών ναιών
απαραιτήτων στην παραγωνή μερικών ειδών νυαλιού σε διάφορες αλόνες
Πίνακας 59 : Συγκεντοώσεις ιόντων Si/cm <sup>2</sup> επιφάγειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που
πορέκυναν μετά από παραμονή σκόνης νυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα
$\delta_{1}$ διαλύματα στους 60°C για μία ώρα
<b>Πίνακας 5.10 :</b> Συγκεντοώσεις ιόντων Ca/cm <sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα
που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα
$\delta$ ιαλύματα στους 60°C για μία ώσα
Πίνακας 5.11 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm <sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που
προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα
διαλύματα στους -20°C για μία ώρα
Πίνακας 5.12 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm <sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα
που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα
διαλύματα στους -20°C για μία ώρα96
Πίνακας 5.13 : Παρουσίαση τιμών z-δυναμικού για σκόνη από φιάλες πράσινου χρώματος,
οι όποιες παρέμειναν για 1 hr τόσο στους 60°C όσο και στους -20°C σε διάφορα υδατικά
διαλύματα
Πίνακας 6.1 : Καταγραφή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε φιάλες πράσινου
χρώματος
Πίνακας 6.2 : Περιεκτικότητες, όγκοι ή μάζες διαλυμάτων που εισήχθησαν στις γυάλινες
φιάλες πράσινου χρώματος
Πίνακας 6.3 : Καταγραφή των pH των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου
χρώματος, νέας παραγωγής κατά την $1^{\eta}$ , $3^{\eta}$ , $7^{\eta}$ , $15^{\eta}$ και $35^{\eta}$ ημέρα παραμονής στους 60°C112
Πίνακας 6.4 : Καταγραφή των ιόντων Η <sup>+</sup> των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες
πράσινου χρώματος, νέας παραγωγής κατά την $1^{\eta}$ , $3^{\eta}$ , $7^{\eta}$ , $15^{\eta}$ και $35^{\eta}$ ημέρα παραμονής
στους 60° C

Πίνακας 6.5 : Καταγραφή των pH των διαλυμάτων, που περιέγονταν σε φιάλες πράσινου ρρώματος, παλιάς παραγωγής κατά την  $1^{\eta}$ ,  $3^{\eta}$ ,  $7^{\eta}$ ,  $15^{\eta}$  και  $35^{\eta}$  ημέρα παραμονής στους 60°C.....114 Πίνακας 6.6 : Καταγραφή των ιόντων Η<sup>+</sup> των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος, παλιάς παραγωγής κατά την  $1^{\eta}$ ,  $3^{\eta}$ ,  $7^{\eta}$ ,  $15^{\eta}$  και  $35^{\eta}$  ημέρα παραμονής στους 60° C.....115 Πίνακας 6.7 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες......116 Πίνακας 6.8 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου γρώματος νέας παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους  $60^{\circ}$ C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες......117 Πίνακας 6.9 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες......118 Πίνακας 6.10 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες......119 Πίνακας 7.1 : Περιεκτικότητες, όγκοι ή μάζες διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τα κομμάτια πράσινου γυαλιού......131 Πίνακας 7.2 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου γρώματος νέας Πίνακας 7.3 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέγονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας Πίνακας 7.4 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους  $60^{\circ}$ C.....134 Πίνακας 7.5 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέγονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος Πίνακας 7.6 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας Πίνακας 7.7 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου γρώματος νέας Πίνακας 7.8 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος Πίνακας 7.9 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος Πίνακας 7.10 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου γρώματος νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες......140 Πίνακας 7.11 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες......140

Πίνακας 7.12 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους  $60^{\circ}$ C για 7 και 15 μέρες.....141 Πίνακας 7.13 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, Πίνακας 7.14 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες......143 Πίνακας 7.15 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους  $-20^{\circ}$ C για 7 και 15 μέρες......143 Πίνακας 7.16 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες.....144 Πίνακας 7.17 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες......145

### Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τομέα Χημικών Επιστημών της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., με σκοπό την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μου σπουδών στην σχολή Χημικών Μηχανικών.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες μου ευχαριστίες στην καθηγήτρια κυρία Αγγελική Μουτσάτσου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την συνεχή επίβλεψη της εργασίας καθώς και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου. Η επιστημονική και ηθική υποστήριξη της έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της διπλωματικής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω, επίσης, στην Υποψήφια Διδάκτορα κυρία Χριστίνα – Αμαλία Δρόσου διότι η αμέριστη βοήθεια της αποτέλεσε ουσιαστικό παράγοντα για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Τόσο κατά το πειραματικό στάδιο όσο και κατά το συγγραφικό, οι εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις της υπήρξαν για μένα οδηγός και με βοήθησαν να ξεπεράσω δυσκολίες που αντιμετώπισα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω επιπρόσθετα στον Δρ. Νικόλαο Παπαδόπουλο, Χημικό Μηχανικό και Τεχνικό Διευθυντή του ομίλου ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε., όπως επίσης και στην ίδια την εταιρία που μας εμπιστεύθηκε και μας στήριξε στην έρευνα μας.

Πολλές ακόμη ευχαριστίες οφείλω στα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Δρ. Όλγα Καρακάση, κ. Ηλία Μασαβέτα και κα. Μόνικα Ζερβάκη για την βοήθεια τους κατά το πειραματικό στάδιο της εργασίας μου.

Δεν μπορώ να μην αναφέρω, επίσης, τις ευχαριστίες μου στους υποψήφιους διδάκτορες κ. Αφροδίτη Ντζιούνη, κ. Γεωργία Βαρδάκα, κ. Σοφία Φαρμάκη και κ. Ελένη Κάτσικα καθώς επίσης και την χημικό μηχανικό Ελένη Ανοικτομάτη. Ευχαριστώ όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους και τους φίλους που ο καθένας ήταν κοντά μου τις στιγμές που τους χρειάστηκα.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω μέσα από την καρδία μου την οικογένεια μου για την ηθική συμπαράσταση και την υποστήριξη τους.

Κοτζαμπάση Μαρία - Έλλη

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γυαλί είναι ένα υλικό που χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαιοτάτους χρόνους. Οι βασικές τεχνικές κατασκευής του είναι πανάρχαιες και πολλές σύγχρονες τεχνικές και διεργασίες είναι απλώς βελτιώσεις και εκμηχάνιση των παλιών τεχνικών. Τα αρχαιότερα παραδείγματα γυαλιού, που κατασκευάστηκε από τον άνθρωπο, βρέθηκαν στα απομεινάρια των πολιτισμών της Μέσης Ανατολής. Έγχρωμο γυαλί είχε παραχθεί κατά τους αρχαίους χρόνους και ιδιαίτερα από τους Αιγύπτιους και τους Ρωμαίους, οι οποίοι κατάφεραν να κατασκευάσουν μικρά αντικείμενα φτιαγμένα από χρωματισμένο γυαλί. Επίσης υαλογραφημένα αντικείμενα παρουσίασε η περσική και η ασσυριακή τέχνη. Κατά τον μεσαίωνα, η υαλογραφία διακόσμησε τα αραβικά και γενικά τα μουσουλμανικής τέχνης γυάλινα αγγεία.

Το γυαλί είναι ένα υλικό που πλέον βρίσκει πολλές εφαρμογές σε διαφόρους τομείς της σύγχρονης ζωής και δραστηριότητας των ανθρώπων. Χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις όπως στην συσκευασία τροφίμων και φαρμάκων, σαν υλικό διακόσμησης και καλλιτεχνικής έκφρασης, στα φωτοβολταϊκά και στις οπτικές ίνες όπως επίσης και σαν οικοδομικό και μονωτικό υλικό. Το χρωματισμένο γυαλί ειδικότερα, εκτός από την παρουσία του σε καλλιτεχνικά έργα και βιτρό τζάμια, παίζει σημαντικό ρόλο και στην προφύλαξη αγαθών από την ηλιακή ακτινοβολία καθώς περιορίζει την ακτινοβολία που δέχεται ένα προϊόν και έτσι το προστατεύει από αυτή.

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί να συμβάλλει στον έλεγχο και την διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν και φθείρουν γυάλινες επιφάνειες με θετική οξειδοαναγωγική αξία ώστε να είναι ασφαλής και υγιεινή η χρήση τους. Πιο συγκεκριμένα για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες φιάλες πράσινου χρώματος.

Ειδικότερα εξετάζεται η συμπεριφορά αυτών των γυάλινων φιαλών σε περιβάλλοντα των διαλυμάτων HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, απιονισμένου και υπερκαθαρού νερού, και κατά συνέπεια σε σχέση με το pH αφού άλλα από τα διαλύματα αυτά είναι όξινα, άλλα ουδέτερα και άλλα βασικά. Επίσης γίνεται εξέταση της συμπεριφοράς των γυάλινων φιαλών σε σχέση με την θερμοκρασία (60°C και -20°C).

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε τέσσερα μέρη όπου μελετήθηκαν :

- η φθορά σκόνης γυαλιού, που παράχθηκε από τις φιάλες, με σκοπό την μελέτη της στις χειρότερες συνθήκες καθώς και την μελέτη της επίδρασης στην δομή του γυαλιού
- η φθορά του εσωτερικού των γυάλινων φιαλών με χρήση ολόκληρων των φιαλών

- οι επικαθίσεις που εντοπίσθηκαν στα τοιχώματα των φιαλών μετά το τέλος του κύκλου των πειραμάτων
- η φθορά της εξωτερικής επιφάνειας των φιαλών με χρήση κομματιών των φιαλών.

Ο χαρακτηρισμός καθώς και ο προσδιορισμός του ποσοστού και του μηχανισμού της φθοράς σε κάθε περίπτωση μελετήθηκε με διάφορες μεθόδους ανάλυσης όπως η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS), η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourrier (FT-IR), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), ο υπολογισμός του ζ – δυναμικού (z-potential) και η Περίθλαση Ακτινών X (XRD).

Η μελέτη των λειοτριβημένων φιαλών έδειξε ότι η φθορά είναι εντονότερη σε αλκαλικό περιβάλλον σε σχέση με το όξινο περιβάλλον το οποίο φάνηκε από την συγκέντρωση ιόντων Si και Ca στα διαλύματα. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύθηκε από τις μετρήσεις με FT-IR όπου φάνηκαν μεταβολές στους κύριους κυματαρίθμους του πυριτικού δικτύου καθώς και από τις μετρήσεις του ζ-δυναμικού.

Περαιτέρω μελέτη στο εσωτερικό και το εξωτερικό των φιαλών επιβεβαίωσε τα παραπάνω αποτελέσματα αλλά σε μικρότερο βαθμό όπως ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι στο λειοτριβημένο γυαλί αναμένεται μέγιστη φθορά. Επίσης φάνηκαν διαφορές κατά την μελέτη των φιαλών στους 60°C και στους -20°C καθώς στους -20°C παρατηρήθηκε μικρή αναστολή της φθοράς.

Τέλος, διακριτές διαφορές στην έκταση και τον ρυθμό της φθοράς παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις γυάλινες φιάλες που προέρχονται απευθείας από την γραμμή παραγωγής σε σχέση με αυτές που ήταν αποθηκευμένες σε εξωτερικό χώρο, καθώς οι περιβαλλοντικές συνθήκες είχαν ήδη συνεισφέρει στη διάβρωση των μπουκαλιών αυτών.

#### ABSTRACT

Glass is a product that has been used since ancient times. The primary glass manufacturing techniques are indeed ancient and more recent ones can be regarded essentially as improvements and mechanizations of the older ones. The earliest specimens of man-made glass are to be found in Middle-Eastern civilization excavations. Stained glass had been produced mostly by the Egyptians and the Romans in ancient times, who managed to manufacture small objects made by stained glass. The Persian and the Assyrian art presented also objects made by stained glass. During the medieval period, the art of making stained glass decorated glassy vessels of the Arabic and generally the Muslim art.

Glass is a material that has nowadays many applications to different sectors of peoples' modern life and activities. It is used in a plethora of cases such as the packaging of foods and drugs, the construction and insulation of buildings and it is even known as a decorative material and a mean of artistic representation. Photovoltaic systems and optic fibers use glass as well. More specifically, stained glass apart from its presence to artistic works, it plays a significant role to the protection of goods from solar energy as it constrains the radiation that a product receives and therefore the product is preserved in a better way.

The present study aims at contributing to the examination and the investigation of the parameters that affect and lead to degradation of the glass surfaces with positive redox value in order to ascertain their safe and hygienic use. In particular, glass bottles of green color have been used for the conduct of the experiments.

It is examined, more specifically, the behavior of these glass bottles in environmental conditions where the following solutions are present:  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, deionized water and hyper saturated water. As a result, the glass is examined in relation to the pH since some solutions are acidic, other neutral and other basic and finally in correlation to temperature (60°C and -20°C).

The experimental part has been divided into four parts, with each one examining respectively:

- 1. The degradation of glass powder, which had been produced by the bottles, in order to study this phenomenon in the worst possible conditions and the effect on the structure of glass.
- 2. The degradation of the inner surface of glass bottles using intact bottles.
- 3. The deposits that were detected inside the glass bottles after the experiments on them were conducted.
- 4. The degradation of the outer surface of glass bottles using bottle fragments.

The characterization as well as the determination of the percentage and the mechanism of the degradation was examined by applying different methods of analysis, including Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), Infrared Spectrometry with Fourier Transformation (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Z-Potential Calculation and X-Ray Diffraction(XRD).

The study of the grinded glass bottles has revealed that the degradation is greater in alkaline environment compared to an acidic one, as it can be deducted from the Si and Ca ion concentrations in the solutions. These findings are reinforced by the FT-IR measurements, which indicate fluctuations regarding the primary wavenumbers of silicate network, as well as by the Z-potential measurements.

Further examination of both the inner and outer surface of the bottles confirmed the above findings, albeit to a smaller degree, which was to be anticipated, since maximum degradation was indeed expected to occur in the grinded glass. Moreover, further variations were revealed during the study of the bottles in the environments of 60°C and -20°C, since as far as the latter was concerned a small suspension of degradation was observed.

Finally, apparent variations regarding the extent and the progress of the degradation were to be observed between the glass bottles directly acquired from the production line and those acquired from open storage, since the environmental conditions had already contribute to the degradation of the latter glass bottles.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΑΝΑΦΟΡΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΗ

Το γυαλί προέρχεται από το μεσαιωνικό «γυαλίν» που έχει ως ρίζα του το αρχαίο 'ύαλος'.[9] Υπάρχουν δύο εκδοχές για την προέλευση της λέξης Ύαλος' ή Ύελος'. Προέρχεται είτε από την Αίγυπτο, επειδή αρχικά το υλικό κατασκευάστηκε εκεί είτε από την Αρχαία Ελλάδα από το ρήμα 'ύω', που σημαίνει βρέχω και η αρχική της σημασία ήταν η σταγόνα της βροχής ή διαυγής σαν νερό.[1] Επίσης, είναι πιθανό η λέξη γυαλί να έχει σκυθική καταγωγή.[9]

Το γυαλί είναι ένα υλικό που χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαιοτάτους χρόνους. Οι βασικές τεχνικές κατασκευής του είναι πανάρχαιες και πολλές σύγχρονες τεχνικές και διεργασίες είναι απλώς βελτιώσεις και εκμηχάνιση των παλιών τεχνικών.[4]

Πολύ πριν την ανακάλυψη του χειροποίητου γυαλιού τα αντικείμενα αξίας και υψηλής τέχνης κατασκευάζονταν από φυσικό γυαλί. Τα πρώτα αντικείμενα από γυαλί, που χρονολογούνται από τις αρχές της παλαιολιθικής εποχής, ήταν μαχαίρια και αιχμές βελών από λεπτά φύλλα οψιδιανού. [1]

Κατά τους ιστορικούς χρόνους, το χειροποίητο γυαλί είχε θεωρηθεί σαν ένα υλικό με μαγικές ιδιότητες. Η μαγεία της τέχνης του γυαλιού, περιελάμβανε τη χρήση άμμου και φυτών, τη μορφοποίηση του με βάση τις επιδράσεις της φωτιάς και την παρουσίαση ποικιλίας μορφών με ψύξη, εμφανίζοντας ένα είδος 'στερεού' νερού με απαλή και δροσερή υφή. Παρουσίαζε μοναδικές οπτικές ιδιότητες, όπως αναστρεφόμενες εικόνες σε μεγέθυνση ή σμίκρυνση, αντανακλάσεις και αναλύσεις του φωτός σε χρώματα του φάσματος, κατά το σπάσιμο ή την κοπή μιας γυάλινης επιφάνειας.[1]

Οι Αιγύπτιοι θεωρούσαν το γυαλί πολυτιμότερο από τους ημιπολύτιμους λίθους, παρόλο που η αρχική παραγωγή γυαλιού από τις πρώτες ύλες του δεν είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα.[1] Οι υαλουργικές τεχνικές ωστόσο εξαπλώθηκαν στις γειτονικές χώρες της Αιγύπτου μέχρι την ανατολική Μεσόγειο.[4]

Η πρώτη σημαντική επανάσταση στην υαλουργία ήταν η εφεύρεση του υαλουργικού αυλού, ισάξια με αυτή του τροχού της αγγειοπλαστικής. Πρόκειται για ένα σιδερένιο σωλήνα που φέρει ένα εξόγκωμα στο ένα άκρο και ένα στόμιο στο άλλο. Ο υαλουργός εμφυσά τήγμα υάλου στο ένα άκρο που φτάνει στο άλλο και γεμίζει με αέρα. Έτσι, παίρνει σχήμα η φιάλη.[4]

Μερικά από τα ευρωπαϊκά υαλουργικά κέντρα που γνώρισαν ακμή κατά τα μεταγενέστερα χρόνια ήταν :

Η Βοημία. Στην Βοημία εμφανίστηκε ένα πλήθος από τεχνικές κατασκευής, όπως το 'Roemer' δηλαδή ένα τεράστιο δοχείο με κούφιο και κοίλο πόδι κωνοειδούς σχήματος με διάτρητη διακόσμηση. Μία άλλη τεχνική διακόσμησης που αναπτύχθηκε ήταν το 'schwartzlot' που περιελάμβανε περιγράμματα εικόνων σε μαύρο, έχοντας μερικές φορές τις υπόλοιπες περιοχές συμπληρωμένες με ανοιχτό καφέ χρώμα. Το κρύσταλλο, ένα τέλειας ποιότητας γυαλί, διαυγές και συμπαγές, παράχθηκε με τη μέθοδο του σκαλίσματος σε συνδυασμό με την ανακάλυψη του τήγματος γυαλιού.

- Κάτω χώρες. Η ιστορία παραγωγής του γυαλιού στις Κάτω Χώρες δεν είναι τόσο καθορισμένη. Η παραγωγή του γυαλιού στις χώρες αυτές εμφανίζεται με την εισαγωγή του βενετσιάνικου γυαλιού τον 15° αιώνα, όπου τα περισσότερα γυάλινα αντικείμενα ήταν επηρεασμένα από την βενετσιάνικη κουλτούρα. Μια από τις πιο φημισμένες τεχνοτροπίες των ντόπιων ήταν το 'Roemer', του οποίου οι τύποι πιστοποιούνται από τα 'prunts', τα επιπεδοποιημένα και λειασμένα κομμάτια από γυαλί, τα οποία ήταν εμπίεστα στα τοιχώματα του βάζου.
- Αγγλία. Κατά την διάρκεια του 16<sup>ου</sup> αιώνα υπήρξαν Γάλλοι υαλουργοί, οι οποίοι μετανάστευσαν από την Λωραίνη στην Αγγλία. Ο Carre ήταν ο πρώτος υαλουργός στην Αγγλία, ο οποίος άρχισε να χρησιμοποιεί σόδα στη θέση της ποτάσσας σαν πηγή αλκαλίου. Οι Βρετανοί υαλουργοί δεν είχαν εμπνευστεί μόνο από τα ευρωπαϊκά υαλουργικά κέντρα, αλλά και από διάφορες άλλες περιοχές. Ένα τέτοιο παράδειγμα ήταν το γυαλί 'burmese', το οποίο μεταβαλλόταν από ροζ σε κίτρινο με την εισαγωγή χρυσού και ουρανίου στις πρώτες ύλες. Το 19° αιώνα εμφανίζεται πάλι το γυαλί 'cameo'(είδος που ήταν διάσημο κατά την ρωμαϊκή περίοδο), το οποίο όπως πάντα είχε υψηλό κόστος λόγω της επιδεξιότητας και υπομονής που απαιτούσε από τον τεχνίτη.
- Ιρλανδία. Είναι πολύ πιθανό, η παραγωγή του γυαλιού στην Ιρλανδία να ξεκίνησε το 1258 από Γάλλους υαλουργούς. Τα ιρλανδέζικα εργαστήρια παρήγαγαν παρόμοια προϊόντα με τα βρετανικά εργαστήρια μέχρι το 1780, οπότε αναπτύχθηκε η χαρακτική και τα χαρακτηριστικά διαφοροποιήθηκαν στις δύο χώρες. [1]

Όσον αφορά τα υαλογραφήματα, τα αρχαιότερα εξ αυτών προέρχονται από την Αίγυπτο και την Μεσοποταμία.[1] Έγχρωμο γυαλί είχε παραχθεί κατά τους αρχαίους χρόνους και ιδιαίτερα από τους Αιγύπτιους και τους Ρωμαίους, οι οποίοι κατάφεραν να κατασκευάσουν μικρά αντικείμενα φτιαγμένα από χρωματισμένο γυαλί.[5] Επίσης υαλογραφημένα αντικείμενα παρουσίασε η περσική και η ασσυριακή τέχνη. Κατά την μυκηναϊκή εποχή ήταν πολύ κοινά τα γυάλινα διακοσμημένα με την υαλογραφία αντικείμενα, των οποίων όμως η προέλευση μπορεί να αποδοθεί στη μεσογειακή τέχνη και κύρια στη φοινικική, η οποία εξακολούθησε μέχρι τα ρωμαϊκά χρόνια, να τροφοδοτεί τις ελληνικές και ρωμαϊκές αγορές με τα περίφημα φοινικικά γυάλινα αγγεία. Κατά τον μεσαίωνα, η υαλογραφία διακόσμησε τα αραβικά και γενικά τα μουσουλμανικής τέχνης γυάλινα αγγεία.[1]





Οι υαλοπίνακες είναι διακοσμητικές συνθέσεις από άχρωμα και χρωματιστά γυαλιά. Τα χρωματιστά γυαλιά προέρχονται είτε με προσθήκη χρωστικών κατά την κατασκευή τους (pot-flashed coloured) είτε με υαλογραφία.[1] Το γυαλί αποτελούσε υλικό που χρησιμοποιήθηκε ευρεία στις τέχνες και πηγή έμπνευσης για καλλιτέχνες.[5]

Οι πρώτοι υαλοπίνακες βρίσκονταν σε μουσουλμανικά κτίρια και αποτελούνταν από κομμάτια χρωματιστού ή άχρωμου γυαλιού ενωμένα με γύψο ή με κάποιο παρόμοιο υλικό.[1] Στη Μέση Ανατολή, η υαλουργία της Συρίας συνεχίστηκε κατά τη διάρκεια της Ισλαμικής περιόδου με τα μεγάλα κέντρα παραγωγής να βρίσκονται στο Ar-Raqqah, στο Χαλέπι και τη Δαμασκό, με τα πιο σημαντικά προϊόντα είναι υψηλής διαφάνειας άχρωμο γυαλί και επιχρυσωμένο, παρά χρωματιστό γυαλί . Η παραγωγή από χρωματιστό γυαλί στη νοτιοδυτική Ασία υπήρχε από τον 8ο αιώνα, οπότε και ο αλχημιστής Jabir ibn Hayyan έδωσε 46 συνταγές για την παραγωγή χρωματιστού γυαλιού. [6] Κατά την βυζαντινή περίοδο οι υαλοπίνακες προσαρμόζονταν σε διάφορα ανοίγματα, όπως παράθυρα τρούλων με διάτρητες μαρμάρινες πλάκες, σε σχήματα οπών κυκλικά ή άλλα. Η μέθοδος αυτή διακόσμησης συναντάται παραλλαγμένη στη παραδοσιακή και λαϊκή αρχιτεκτονική κυρίως στα νησιά.[1]

Η γενίκευση της χρήσης υαλοπινάκων πραγματοποιείται κατά τον 10° αιώνα στους ναούς γοτθικού ρυθμού, όπου χρησιμοποιήθηκαν για τη διακόσμηση και το κλείσιμο των μεγάλων και ποικιλόσχημων ανοιγμάτων των μνημείων και κτιρίων. Αρχικά η διακόσμηση ήταν γεωμετρική, ενώ στην συνέχεια εξελίχθηκε σε διακοσμητικούς πίνακες, σαν ζωγραφικούς με

θρησκευτική θεματολογία. Η κορύφωση της αισθητικής των υαλοπινάκων πραγματοποιήθηκε κατά τον 12° αιώνα και 13° αιώνα, όπου οι νέες τεχνικές έδωσαν θαυμάσια διακοσμητικά αποτελέσματα. Στους γοτθικούς υαλοπίνακες του 13<sup>°°</sup> αιώνα επικρατούν τα φωτεινά χρώματα. Στην Γαλλία χρησιμοποιούνται τα πράσινο-μπλε, ενώ στην Γερμανία τα πράσινο-κίτρινο. Επίσης οι υαλοπίνακες του 14<sup>°°</sup> αιώνα παρουσιάζονται με έντονα χρώματα, παρά την εκτεταμένη χρήση του άσπρου.[1]



Εικόνα 1.2 : Η εκθαμβωτική εμφάνιση του εσωτερικού του ναού Sainte-Chapelle στο Παρίσι.

Art Glass είναι ο διεθνής όρος της σύγχρονης, κυρίως καλλιτεχνικής, υαλουργίας που ως ευρύτατος όρος αγκαλιάζει μιά πολύ μεγάλη ποικιλία τεχνικών εφαρμογών, κύριο υλικό της οποίας είναι το γυαλί. Περιλαμβάνει τις πολυποίκιλες τεχνικές κατασκευής των βιτρώ, την τεχνική του λειωμένου / φυσητού γυαλιού, την τεχνική του σκαλίσματος και της χαρακτικής, του ανάγλυφου και της αμμοβολής και φυσικά την ιδιότυπη γλυπτική με γυαλί ή συνθέσεις αυτού.

Στις αρχές της δεκαετίας του '60 άρχισε το γυαλί να χρησιμοποιείται από καλλιτέχνες για να εκφράσει τις εικαστικές τους προθέσεις δημιουργώντας πρωτότυπα, μοναδικά κομμάτια, παράγοντας έτσι μια τέχνη με ελεύθερη μορφή, που δεν περιορίζεται από την χρηστικότητα. Έτσι διαμορφώθηκε το λεγόμενο Studio Glass Movement, στο οποίο μεμονωμένοι καλλιτέχνες ή με μερικούς εξειδικευμένους βοηθούς δημιουργούν έργα τέχνης μ' αυτό το υλικό.[36]

Μετά από τον μισό αιώνα εξέλιξης, η Art Glass είναι σήμερα ένα διεθνές φαινόμενο. Οι πρωτοπόροι του διαδέχτηκαν από πολυάριθμους, ενθουσιώδεις δημιουργούς και συλλέκτες. Διάσημα μουσεία και γκαλερί συνέλλεξαν αυτήν την τέχνη και πλέον διδάσκεται σε σχολές για το γυαλί στην Ευρώπη, την Αμερική, την Ιαπωνία και σε άλλα μέρη του κόσμου. Ο πιο

γνωστός από τους συγχρόνους είναι ο Αμερικανός Dale Chihuly, ο οποίος χρησιμοποιεί μερικούς από τους καλύτερους ειδικούς τεχνίτες για να πραγματοποιήσει τις μεγάλες και πολύχρωμες δημιουργίες του. Στην Ελλάδα, πασίγνωστος είναι ο επιβλητικός "Δρομέας" του Κώστα Βαρώτσου, καθώς και τα πολυποίκιλα έργα του Notis.

Εκτός από τις ιστορικές συλλογές μουσείων σε γενικές γραμμές, σύγχρονα έργα τέχνης από γυαλί μπορεί να δει κανείς σε πολλά μουσεία, όπως το μουσείο Chrysler, το μουσείο του γυαλιού στην Τακόμα, το Metropolitan Museum of Art, το μουσείο της τέχνης στο Τολέδο, και το Corning Museum of Glass, που βρίσκεται στο Corning της Νέας Υόρκης και το οποίο στεγάζει τη μεγαλύτερη συλλογή τέχνης στον κόσμο και την ιστορία από γυαλί, με περισσότερα από 45.000 αντικείμενα στην συλλογή του. [7]

Το Μουσείο Φυσικής Ιστορίας του Χαρβαρντ έχει μια συλλογή από εξαιρετικά λεπτομερή μοντέλα των λουλουδιών από χρωματισμένο γυαλί. Αυτά δημιουργήθηκαν από τον Leopold Blaschka και τον γιό του, Rudolf, ο οποίος δεν αποκάλυψε ποτέ την μέθοδο που χρησιμοποίησαν για να τα κάνουν. Τα λουλούδια από γυαλί του Blaschka εξακολουθούν να είναι πηγή έμπνευσης για τους υαλουργούς του σήμερα. [8]





Εικόνα 1.3 : Λουλούδια Blaschka φτιαγμένα από γυαλί

### **2. ΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ (Si) ΚΑΙ Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ**

#### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ (Si)

Το πυρίτιο (Si) ανήκει στην ομάδα IVA (14) ή οικογένεια του άνθρακα μαζί με τα εξής στοιχεία : άνθρακας (C), γερμάνιο (Ge), κασσίτερος (Sn) και μόλυβδός (Pb). Η ομάδα αυτή είναι η δεύτερη ομάδα του p τομέα. Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της στοιβάδας σθένους των στοιχείων της οικογένειας του άνθρακα είναι :  $ns^2np^2$ .[2]

Το πυρίτιο είναι το δεύτερο σε σειρά αφθονίας στοιχείο στο στερεό φλοιό της γης μετά το οξυγόνο. Το πυρίτιο και οι ενώσεις του έχουν παίξει σημαντικότατο ρόλο στην τεχνολογική ανάπτυξη, συνθέτοντας υλικά με μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον, όπως είναι τα κεραμικά, το γυαλί, τα μικροηλεκτρονικά (ημιαγωγοί, transistors και υπολογιστές).[40]



Εικόνα 2.1: Πυρίτιο

Μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων της IVA ομάδας και πως μεταβάλλονται συζητούνται παρακάτω. Η ατομική ακτίνα αυξάνεται και η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται από το πάνω μέρος της ομάδας προς τα κάτω (δηλαδή από τον άνθρακα προς τον μόλυβδο). Επίσης, το σημείο τήξης και το σημείο ζέσης των στοιχείων αυξάνονται, ενώ η ηλεκτραρνητικότητα μειώνεται από πάνω προς τα κάτω. Με βάση τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι ο μεταλλικός χαρακτήρας των στοιχείων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω στον περιοδικό πίνακα. Για παράδειγμα, το υψηλό σημείο τήξης είναι ενδεικτικό της παρουσίας ομοιοπολικού κρυστάλλου, ενώ τα μέταλλα έχουν το χαρακτηριστικό ότι βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (μεγάλη διαφορά μεταξύ του σημείου ζέσης και του σημείου τήξης).[2]

Έτσι, ο άνθρακας είναι αμέταλλο, το γερμάνιο και το πυρίτιο είναι μεταλλοειδή, ενώ ο κασσίτερος και ακόμα περισσότερο ο μόλυβδος έχουν καθαρά μεταλλικό χαρακτήρα.[42] Με την ίδια σειρά, από πάνω προς τα κάτω, αυξάνεται η τάση των στοιχείων να σχηματίζουν ιοντικές ενώσεις, καθώς η πολωσιμότητα που προκαλούν τα ιόντα τους μειώνεται με αυτή τη σειρά.[2]

Οι συνήθεις αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων της IVA ομάδας είναι -4,0,+2 και +4. Η οξειδωτική βαθμίδα +2 επικρατεί στα βαρύτερα στοιχεία της ομάδας (Sn και Pb), ενώ για τον άνθρακα, το πυρίτιο και το γερμάνιο η οξειδωτική βαθμίδα +4 είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη. Ε ιδικά το πυρίτιο σπανιότατα σχηματίζει ενώσεις με αριθμό οξείδωσης +2.

Η χημική συμπεριφορά των στοιχείων της IVA ομάδας (και των ενώσεων τους) σε σχέση με τη θέση τους στον περιοδικό πίνακα, συνοψίζεται στα εξής σημεία :

- 1. Η οξειδωτική βαθμίδα +2 σταθεροποιείται έναντι της +4, καθώς κατεβαίνουμε την ομάδα (από C προς τον Pb).
- 2. Οι υδρογονούχες ενώσεις και τα αλκύλια των μετάλλων γίνονται ασταθέστερα, καθώς κατεβαίνουμε την ομάδα (από τον C προς τον Pb).
- 3. Σχηματισμός αλυσίδων μεταξύ των ίδιων στοιχείων.
- 4. Σχηματισμός πολλαπλών δεσμών μεταξύ των ίδιων στοιχείων.
- 5. Το οξείδια τους γίνονται βασικότερα, κατεβαίνοντας την ομάδα IVA (από τον C προς τον Pb).
- 6. Ο αριθμός ένταξης των στοιχείων αυξάνεται, καθώς κατεβαίνουμε την ομάδα IVA.
- Τα βαρύτερα στοιχεία της ομάδας έχουν την τάση να σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις.

Το πυρίτιο είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο στη φύση μετά το οξυγόνο. Περίπου το 28% w/w του στερεού φλοιού της γης είναι πυρίτιο. Ο φλοιός της γης εκτείνεται από την επιφάνεια της γης μέχρι βάθος 30-60 km. Αποτελείται από πετρώματα που χαρακτηρίζονται κυρίως από : a)πυρίτιο (Si) και αργίλιο (Al), b)από βασικά πετρώματα φτωχά σε SiO<sub>2</sub>.[47]

Ωστόσο, δεν απαντά ποτέ ελεύθερο, αλλά πάντοτε ενωμένο σε ενώσεις που περιέχουν κατά το πλείστον δεσμούς Si-O. Απαντά ευρέως υπό μορφή πυριτικών ή αργιλοπυριτικών ορυκτών, όπως είναι η άργιλος, ο μαρμαρυγίας (μίκα), ο αμίαντος, οι άστριοι κλπ. Συναντάται επίσης υπό μορφή οξειδίου του πυριτίου, SiO<sub>2</sub>, όπως είναι ο χαλαζίας, ο αχάτης, ο οπάλιος κλπ.[2]

ΟΜΑΔΑ ΟΡΥΚΤΩΝ	ΠΟΣΟΣΤΟ % ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ
Άστριοι	58
Πυρόξενοι-Αμφίβολοι-Ολιβίνης	16,5
Χαλαζίας	12,5
Μαρμαρυγίες	3,5
Σιδηρομεταλλεύματα	3,5
Ασβεστίτης	3,5
Αργιλικά ορυκτά	1,0
Δολομίτης-Μαγνησίτης	0,1

#### Πίνακας 2.1: Ορυκτολογική σύσταση του φλοιού της γης.

#### 2.2 H XHMEIA TOY IIYPITIOY (Si)

Το πυρίτιο είναι κρυσταλλικό στερεό, σκούρου φαιού χρώματος με εμφάνιση μετάλλου (π.χ. μεταλλική λάμψη). Ωστόσο, δεν θεωρείται μεταλλικό στοιχείο επειδή έχει μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η δομή του κρυσταλλικού πυριτίου είναι τετραεδρική, ανάλογη του διαμαντιού. Όμως, η ενθαλπία του δεσμού Si-Si (222 kJ mol<sup>-1</sup>) είναι μικρότερη του δεσμού C-C (343 kJ mol<sup>-1</sup>), γι' αυτό το πυρίτιο έχει μικρότερη σκληρότητα και χαμηλότερο σημείο τήξης από το διαμάντι.

Το στερεό πυρίτιο είναι χημικά αδρανές στοιχείο. Δεν αντιδρά με το οξυγόνο, με το νερό ή τα υδατικά διαλύματα. Αντίθετα, σε κατάσταση τήξης, το πυρίτιο είναι αρκετά δραστικό, αφού αντιδρά με τα περισσότερα μέταλλα και ανάγει τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων.[41]

#### 2.2.1 Πυριτίδια

Τα πυριτίδια ή σιλικίδια (silicides) είναι ενώσεις του πυριτίου με μέταλλα, όπως είναι τα καρβίδια, με μεγάλο ενδιαφέρον ως ηλεκτρονικά υλικά. Παρασκευάζονται με απ' ευθείας αντίδραση τήγματος μετάλλου με πυρίτιο ή με σύντηξη μετάλλου ή οξειδίου του μετάλλου με SiO<sub>2</sub> παρουσία C ή Al.

Η δομή των πυριτιδίων ποικίλλει. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι :

- Τα πυριτίδια με μεμονωμένα άτομα Si, π.χ. Mg<sub>2</sub>Si, Ca<sub>2</sub>Si
- Τα πυριτίδια με μονάδες Si<sub>2</sub>, π.χ. U<sub>3</sub>Si
- Τα πυριτίδια με μονάδες Si<sub>4</sub>, π.χ. NaSi, KSi, CsSi
- Τα πυριτίδια με αλυσίδες Si<sub>n</sub>, π.χ. CaSi
- Τα πυριτίδια με εξαγωγικά πλέγματα Si, π.χ. CaSi<sub>2</sub>
- Τα πυριτίδια με πλέγματα τριών διαστάσεων Si, π.χ. SrSi<sub>2</sub>.

Να παρατηρήσουμε ότι το είδος του δεσμού μετάλλου-πυριτίου ποικίλλει από καθαρά μεταλλικό μέχρι ιοντικό ή ομοιοπολικό. Τέλος, τα πυριτίδια των αλκαλίων και αλκαλικών γαίων είναι ιδιαίτερα δραστικά και σχηματίζουν εύκολα σιλάνια.[2]

#### 2.2.2 Υδρογονούχες ενώσεις του πυριτίου - Σιλάνια

Τα σιλάνια (silanes) είναι υδρογονούχες ενώσεις του πυριτίου με γενικό τύπο  $Si_nH_{2n+2}$ , όπως είναι τα αλκάνια. Δηλαδή το πυρίτιο σχηματίζει ευθύγραμμες η διακλαδισμένες αλυσίδες.

Τα σιλάνια παρασκευάζονται σε εργαστηριακή κλίμακα με αναγωγή αλογονούχων ενώσεων του πυριτίου με LiAlH<sub>4</sub> σε χαμηλή θερμοκρασία. Επίσης, παρασκευάζονται από τα πυριτίδια με επίδραση υδατικών διαλυμάτων οξέων. Ωστόσο οι μέθοδοι αυτές παρασκευής έχουν μεγάλο κόστος και γι αυτό δεν χρησιμοποιούνται σε παραγωγική κλίμακα. Αντίθετα, εμπορικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η Παρασκευή του μονοσιλανίου (SiH<sub>4</sub>), για την παραγωγή πυριτίου κατάλληλου για ημιαγωγούς και για την υδροσιλίωση των αλκενίων. Το μονοσιλάνιο παρασκευάζεται εμπορικά σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, υπό υψηλή πίεση και παρουσία του ευτηκτικού μίγματος NaCl και AlCl<sub>3</sub>:

 $3SiO_{2}(s) + 6H_{2}(g) + 4Al(s) \rightarrow 3SiH_{4}(g) + 2Al_{2}O_{3}(s)$ 

Τα σιλάνια είναι λιγότερο πτητικά από τα αντίστοιχα αλκάνια, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ηλεκτρονίων που έχουν τα μόρια τους και των ισχυρότερων διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους.

Επίσης, τα σιλάνια είναι γενικώς δραστικότερα από τα αντίστοιχα αλκάνια. Πιο συγκεκριμένα:

- Είναι θερμικά ασταθή, διασπώμενα με θέρμανση σε μικρότερης μοριακής μάζας σιλάνια ή στα στοιχεία τους. Εδώ θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι, η θερμική σταθερότητα των σιλανίων ελαττώνεται με την αύξηση της μοριακής τους μάζας.
- Αναφλέγονται αυθόρμητα στον αέρα, πολλές φορές εκρηκτικά, σχηματίζοντας SiO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.
- Τα σιλάνια είναι γενικώς ισχυρά αναγωγικά μέσα. Γι' αυτό αντιδρούν εκρηκτικά με το φθόριο, χλώριο και βρώμιο. Επίσης, με διαβίβαση μονοσιλανίου προκαλείται αναγωγή του Fe<sup>3+</sup> σε Fe<sup>2+</sup>.
- Δίνουν ελεγχόμενες αντιδράσεις υποκατάστασης αλογόνων με AlCl<sub>3</sub>, οπότε προκύπτουν αλογονοσιλάνια, π.χ. SiH<sub>3</sub>Cl.
- Υδρολύονται παρουσία βάσεων.
- Δίνουν αντιδράσεις υδροσιλίωσης (προσθήκη σιλανίων ή αλογονοσιλανίων σε αλκένια ή αλκίνια).[2]

#### 2.2.3 Αλογονούχες ενώσεις του πυριτίου

Αρκετές αλογονούχες ενώσεις του πυριτίου είναι γνωστές, με σημαντικότερες εξ αυτών το SiF4 και SiCl4.

Το SiCl<sub>4</sub> είναι άχρωμο υγρό και μπορεί να ληφθεί με διαβίβαση Cl<sub>2</sub>(g) σε θερμό μίγμα άμμου και άνθρακα. Το SiF<sub>4</sub> είναι άχρωμο αέριο και λαμβάνεται με απ' ευθείας αντίδραση πυριτίου με φθόριο ή με θέρμανση φθοριούχου ασβεστίου με άμμο και πυκνό θειικό οξύ. Τόσο το SiF<sub>4</sub> όσο και το SiCl<sub>4</sub> έχουν μοριακή τετραεδρική δομή. Αντιδρούν εύκολα με το νερό και υδρολύονται, το πρώτο μερικώς και το δεύτερο πλήρως.[2]

#### 2.2.4 Οξυγονούχες ενώσεις του πυριτίου

#### Α. Διοξείδιο του πυριτίου, SiO<sub>2</sub>

Το SiO<sub>2</sub>, γνωστό με την ονομασία σίλικα (silica), είναι ευρύτατα διαδεδομένο στη φύση όπως στην άμμο και τα ορυκτά του χαλαζία. Στην άμμο βέβαια εκτός από σίλικα περιέχονται και διάφορες άλλες προσμίζεις, όπως οξείδια του σιδήρου.

Είναι ενδιαφέρον να επισημάνουμε ότι, ενώ το  $CO_2$  και  $SiO_2$  έχουν τον ίδιο χημικό τύπο, οι ιδιότητες τους είναι εντελώς διαφορετικές. Το  $CO_2$  είναι αέριο άχρωμο, το  $SiO_2$  είναι

δυστηκτο στερεό (σημείο τήξης 1600°C). Οι διαφορές αυτές μπορούν να ερμηνευθούν με βάση την μοριακή τους δόμηση. Τα μόρια του CO<sub>2</sub> είναι μη πολικά και συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις διασποράς (ή δυνάμεις London). Αντίθετα, το SiO<sub>2</sub> σχηματίζει ένα γιγαντιαίο μοριακό κρύσταλλο, όπου κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται ομοιοπολικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου (τετραεδρική διάταξη) και κάθε άτομο οξυγόνου συνδέεται με δύο άτομα πυριτίου.

Το διοξείδιο του πυριτίου απαντά σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές, όπως είναι ο χαλαζίας (quartz), ο τριδυμίτης, ο χριστοβαλίτης κ.τ.λ. Σε κάθε περίπτωση έχουμε τετραεδρικές μονάδες SiO<sub>4</sub> (το πυρίτιο είναι στο κέντρο του τετραέδρου) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους, με μία ή περισσότερες κοινές κορυφές (κοινά άτομα οξυγόνου), σχηματίζοντας έλικες, φύλλα, ίνες ή σφαίρες. Από όλες αυτές τις κρυσταλλικές μορφές ο χαλαζίας είναι ο πιο διαδεδομένος στη φύση. Συνήθως ο χαλαζίας απαντά υπό μικροκρυσταλλική μορφή ως άμμος (χαλαζιακή άμμος) η οποία βρίσκει πολλές εφαρμογές ως δομικό υλικό, στην υαλουργία, στην βιομηχανία κεραμικών κ.λ.π.

Σπανιότερα, ο χαλαζίας βρίσκεται στη φύση υπό μορφή μεγαλύτερων κρυστάλλων. Σε καθαρή μορφή ο χαλαζίας είναι άχρωμος, με εξαιρετική διαφάνεια, σχετικά υψηλή σκληρότητα (7 στην κλίμακα Mohs), υψηλό σημείο τήξης (περίπου 1700°C) και μικρό συντελεστή διαστολής. Βρίσκει εφαρμογές στην κατασκευή οπτικών οργάνων (π.χ. φακών και πρισμάτων). Επίσης, λόγω των ιδιαίτερων ηλεκτρικών του ιδιοτήτων βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή ραδιοφώνων, τηλεοράσεων, ρολογιών κ.λ.π. Αν στον κρύσταλλο έχουν εγκλωβιστεί ίχνη μετάλλων, τότε παίρνει όμορφες αποχρώσεις και αναβαθμίζεται σε πολύτιμο ή ημιπολύτιμο λίθο. Τέλος, να επισημάνουμε ότι το διοξείδιο του πυριτίου απαντά και σε άμορφη κατάσταση, όπου οι τετραεδρικές μονάδες SiO<sub>4</sub> διατάσσονται άτακτα και τυχαία.

Το διοξείδιο του πυριτίου, ανεξάρτητα με την μορφή στην οποία βρίσκεται, είναι χημικά αδρανής. Ωστόσο, αντιδρά με το υδροφθορικό οξύ και η αντίδραση αυτή αξιοποιείται για την χάραξη και σχεδίαση στις επιφάνειες των γυαλιών.

$$SiO_2(s) + 6HF(aq) \rightarrow SiF_6^{2-}(aq) + 2H^+(aq) + 2H_2O(1)$$

Επίσης το SiO2 ως ανυδρίτης οξέος αντιδρά με τήγμα NaOH και Na2CO3.

#### **B.** Γέλη πυριτίου ή πυριτική πήκτη (silica gel)

Η γέλη πυριτίου είναι μία ένυδρη μορφή διοξειδίου του πυριτίου που έχει το χημικό τύπο SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O. Η μορφή αυτή βρίσκει πολλές εφαρμογές ως μέσο ξήρανσης (drying agent) στα χημικά εργαστήρια, π.χ. για την αποθήκευση ηλεκτρονικών οργάνων κλπ. Η γέλη πυριτίου, που διατίθεται στο εμπόριο, περιέχει συνήθως 4% υγρασία, ωστόσο, μπορεί να προσροφήσει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες νερού. Ένα βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η μορφή αυτή του διοξειδίου του πυριτίου είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της, μετά από ενεργοποίηση (απομάκρυνση νερού), που επιτυγχάνεται με θέρμανση γύρω στις στους 100°C.[2]

#### Γ. Πυριτικές ενώσεις

Το μεγαλύτερο μέρος του στερεού φλοιού της γης (περίπου 95%) αποτελείται από πυριτικά ορυκτά τα οποία βρίσκονται σε μία εξαιρετική ποικιλία και συγκροτούν τους βράχους, την άμμο, το χώμα, τον πηλό, τους γρανίτες κλπ. Γενικά οι πυριτικές ενώσεις είναι αδιάλυτες στο νερό, γι' αυτό οι βράχοι έχουν αντισταθεί στην βροχή εκατομμύρια χρόνια.

Όλα τα πυριτικά ορυκτά περιέχουν τις ομάδες  $SiO_4$  οι οποίες διευθετούνται με ποικίλους τρόπους. Έτσι, δημιουργούνται οι παρακάτω κατηγορίες πυριτικών ορυκτών :

- i. Τα απλά ορθοπυριτικά ορυκτά (simple orthosilicates) έχουν διακεκριμένες τετραεδρικές ομάδες SiO<sub>4</sub> (με φορτίο -2), με κάθε άτομο οξυγόνου να ανήκει σε ένα μόνο τετράεδρο. Για να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική ουδετερότητα στην πυριτική ένωση είναι απαραίτητη η παρουσία κατιόντων, με συνολικό φορτίο +4 για κάθε SiO<sub>4</sub>. ομάδα Έχουν τον γενικό τύπο M<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Μ Fe, όπου = Be, Mg, Mn, Zn ή MSiO<sub>4</sub>. όπου Μ = Zr. Στην τελευταία κατηγορία ανήκει το ορυκτό ζιρκόνιο ZrSiO<sub>4</sub>, το οποίο είναι ημιπολύτιμος λίθος, καθώς και ο φοστερίτης Mg2SiO4.
- ii. Τα πυροπυριτικά ορυκτά (pyrosilicates ή disilicates) έχουν διπλές τετραεδρικές ομάδες SiO<sub>4</sub> συνδεδεμένες μεταξύ τους κατά κορυφές, οπότε ένα άτομο οξυγόνου «μοιράζεται» σε δύο τετράεδρα. Ο τύπος της δομικής τους μονάδας είναι Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> με φορτίο -6. Στην κατηγορία αυτή ανήκει το ορυκτό θορτβειτίτης (thortveitite) Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



Εικόνα 2.2: Απεικόνιση βασικής μονάδας πυροπυριτικών ορυκτών

iii. Τα πυριτικά ορυκτά απλής αλυσίδας ή ινοπυριτκά ορυκτά (infinite single chain silicates) έχουν τετράεδρα SiO<sub>4</sub> ενωμένα μεταξύ τους με μακρές απλές αλυσίδες Si-O. Έχουν, δηλαδή, ινώδη μορφή. Στην περίπτωση αυτή τα τετράεδρα SiO<sub>4</sub> «μοιράζονται» δύο άτομα Ο. Η δομική τους μονάδα είναι Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, με φορτίο -4. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ορυκτά πυρόξενοι, π.χ. διοψίδιος CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] και σποδούμενο LiAl[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>].



Εικόνα 2.3: Απεικόνιση ινοπυριτικών ορυκτών απλής αλυσίδας.

iv. Πυριτικά ορυκτά διπλής αλυσίδας ή ινοπυριτικά ορυκτά (infinite double chain silicates). Στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται διπλή αλυσίδα τετραέδρων και τα SiO<sub>4</sub> «μοιράζονται» τρία άτομα Ο. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται δακτύλιοι με άτομα Si. Τα ορυκτά αυτά έχουν επίσης ινώδη μορφή. Η δομική τους μονάδα είναι Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub> με φορτίο -6. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ορυκτά αμφιβολίτες, π.χ. ο τρεμολίτης Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, ορισμένες μορφές του αμιάντου κλπ.



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση ινοπυριτικών ορυκτών διπλής αλυσίδας.

ν. Κυκλικά πυριτικά ορυκτά (cyclic silicates). Στην περίπτωση αυτή σχηματίζονται διακεκριμένοι δακτύλιοι με γενικό τύπο (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> και οι πιο συνήθεις δομές είναι οι δακτύλιοι των τριών ή των έξι ατόμων πυριτίου. Να παρατηρήσουμε ότι οι σχηματιζόμενοι δακτύλιοι δεν αποτελούν μέρος μίας συνεχούς αλυσίδας, όπως συμβαίνει στα πυριτικά διπλής αλυσίδας, αλλά είναι διακεκριμένοι. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ορυκτών αυτής της κατηγορίας είναι η βήρυλλος Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>3</sub>]<sub>6</sub>, ο βολλαστονίτης Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] κλπ.



Εικόνα 2.5 : Απεικόνιση κυκλικών πυριτικών ορυκτών.

vi. Φυλλοπυριτικά ή διπυριτικά ορυκτά (phyllosilicates ή sheet silicates) στα οποία τα SiO<sub>4</sub> τετράεδρα «μοιράζονται» τρία από τα τέσσερα άτομα Ο, σχηματίζοντας επίπεδα δίκτυα (φύλλα) τετραέδρων. Η δομική τους μονάδα είναι Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> με φορτίο -4. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο τάλκης Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>], οι μαρμαρυγίες (μίκα), ο καολίνης, ο σερπεντίνης κλπ.



Εικόνα 2.6: Απεικόνιση φυλλοπυριτικών ορυκτών.

vii. Πυριτικές ενώσεις με συνεχή τρισδιάστατα πλέγματα ή πολυπυριτικά ορυκτά (framework minerals) στα οποία τα SiO<sub>4</sub> τετράεδρα «μοιράζονται» τέσσερα άτομα Ο. Έτσι, το πλέγμα επεκτείνεται με συνεχή τρόπο σε τρείς διαστάσεις. Έχουν τον εμπειρικό τύπο (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Τυπικά παραδείγματα ορυκτών με την δομή αυτή είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι και οι ζεόλιθοι.

#### Δ. Αμίαντος (Asbestos)

Ο αμίαντος, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που έχει, παρουσιάζει μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον, γι' αυτό θα αναλυθεί διεξοδικότερα. Ο αμίαντος, είναι ένα πυριτικό ορυκτό σε ινώδη μορφή, που απαντά σε διάφορες μορφές. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι ο χρυσοτιλικός (λευκός αμίαντος) ο οποίος αντιπροσωπεύει το 95% της παγκόσμιας παραγωγής και ο κροκιδόλιθος.[44]

Οι ίνες του αμιάντου έχουν μεγάλη ελαστικότητα και αντοχή σε εφελκυσμό. Επιπλέον, ο αμίαντος έχει μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (1000-1700°C), είναι χημικά αδρανής, με εξαιρετική ηλεκτρική και θερμομονωτική ικανότητα. Εξαιτίας των ιδιοτήτων αυτών και του σχετικά χαμηλού κόστους εξόρυξης του, ο αμίαντος έχει πάνω από 3000 χρήσεις σήμερα. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή άφλεκτων υφασμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την κάλυψη ηλεκτρικών αντιστάσεων ή εστιών πύρωσης, για την κατασκευή στολών των πυροσβεστών ή πυρίμαχων γαντιών, για την επένδυση φρένων αυτοκινήτων, για φίλτρα κλπ. Με ανάμιξη ινών αμιάντου, τσιμέντου και νερού σχηματίζεται πολτός που στερεοποιείται σε καλούπια και δίνει τα προϊόντα αμιαντοτσιμέντου (κυματοειδή φύλλα για την επικάλυψη στεγών, σωλήνες αποχέτευσης κλπ.) τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική μηχανική αντοχή, άριστες θερμομονωτικές ιδιότητες και χημική αδράνεια. Προς την κατεύθυνση αυτή απορροφούνται τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής αμιάντου.

Ωστόσο, το χρήσιμο αυτό ορυκτό, θεωρείται ένα από τα πιο επικίνδυνα υλικά για την υγεία του ανθρώπου. Λόγω της ινώδους δομής του, δημιουργεί μεγάλα ποσοστά σκόνης (μικρές ίνες) η οποία είναι πολύ επικίνδυνη γι' αυτούς που την εισπνέουν, λόγω της

καρκινογόνου δράσης της (αμιάντωση).[2] Οι βλαπτικές επιδράσεις του αμίαντου έχουν διαπιστωθεί τουλάχιστον από τη δεκαετία του 1920, οπότε ο Βρετανός παθολόγος Dr. Cooke εξέτασε εργάτες που εκθέτονταν σε περιβάλλον σκόνης αμίαντου και ονόμασε την παρατηρούμενη ασθένεια του πνεύμονα "ασβέστωσις". Σήμερα ο αμίαντος θεωρείται ένας από σημαντικότερους παράγοντες καρκινογένεσης (κυρίως μεσοθηλίωμα τους και καρκίνος του πνεύμονα), στην περίπτωση που οι ίνες του εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Η διαπιστωμένη, πλέον, ενοχοποίηση του για καρκινογένεση έχει οδηγήσει πολλές χώρες στη λήψη αυστηρών μέτρων για τον περιορισμό της χρήσης του και τη σταδιακή πλήρη απαγόρευσή του. Στην Ελλάδα η νομοθεσία θέσπιζε ένα αρκετά αυστηρό πλαίσιο για την χρήση του αμίαντου (Π $\Delta$  70α/1988, Π $\Delta$  175/97), ενώ πλέον σε εφαρμογή των ευρωπαϊκών οδηγιών 1999/77/ΕΚ και 2003/18/ΕΚ απαγορεύεται η εξόρυξη και χρήση του. Η διαχείριση του αμίαντου σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία και με γνώμονα την προστασία του προσωπικού που μπορεί (εσκεμμένα ή όχι) να έρθει σε επαφή μαζί του, προϋποθέτει την αναγνώρισή του. Αυτό δεν είναι πάντα εύκολο δεδομένου ότι μοιάζει μακροσκοπικά με αρκετά άλλα υλικά τα οποία όμως είναι αβλαβή. Για το λόγο αυτό απαιτούνται ειδικές εργαστηριακές αναλύσεις.[48-49]

#### 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ(Si)

Η παραγωγή του στοιχείου πυριτίου είναι περίπου 0,5 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο. Η κύρια χρήση του στοιχειακού πυριτίου είναι στην κατασκευή κραμάτων. Προστιθέμενο στους χάλυβες, χυτοσίδηρους και σε ορισμένα ελαφρά κράματα βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες και κυρίως την αντοχή τους στην οξείδωση. Όμως, το πυρίτιο είναι κυρίως γνωστό για τις εφαρμογές του στην κατασκευή ημιαγωγών για τις ανάγκες της ηλεκτρονικής βιομηχανίας και των ηλιακών κυψελίδων (φωτοβολταικά στοιχεία). Μάλιστα, καθώς η σημερινή εποχή εξαρτάται πολύ από την ηλεκτρονική τεχνολογία, πολλές φορές αποκαλείται «εποχή του πυριτίου».

Η καθαρότητα του πυριτίου για τις ανάγκες της βιομηχανίας ηλεκτρονικών πρέπει να είναι εξαιρετικά υψηλή. Για παράδειγμα η παρουσία 1 ppb φωσφόρου είναι αρκετή, ώστε να μειωθεί η ειδική αντίσταση του πυριτίου από 150 σε 0,1 kW cm. Η διαδικασία καθαρισμύ του πυριτίου ανεβάζει πολύ το κόστος παραγωγής. Το υπερκαθαρό πυρίτιο (ultra pure electronic grade) είναι τουλάχιστον χίλιες φορές ακριβότεροαπό το μεταλλουργικό πυρίτιο (καθαρότητας 99%).[2]

Το πυρίτιο παρασκευάζεται εργαστηριακά, σε όχι και τόσο καθαρή μορφή, με αναγωγή διοξειδίου του πυριτίου με μαγνήσιο ή αργίλιο. Σε καθαρότερη μορφή το πυρίτιο παρασκευάζεται με θέρμανση διοξειδίου του πυριτίου με άνθρακα σε θερμοκρασίες πάνω από 2000°C, σε ηλεκτρικό φούρνο παρόμοιο με αυτόν που χρησιμοποιείται στη μέθοδο Acheson για τη σύνθεση CSi. Κατ' αυτόν τον τρόπο παράγεται υγρό πυρίτιο (σημείο τήξης πυριτίου 1400°C). Για την παραγωγή υπερκαθαρού πυριτίου, το πυρίτιο που λαμβάνεται από την προηγούμενη αντίδραση θερμαίνεται στους 300°C, ενώ παράλληλα διαβιβάζεται ρεύμα αερίου υδροχλωρίου. Το προϊόν που παράγεται (τριχλωροσιλάνιο) αποστάζεται αρκετές φορές, μέχρις ότου επιτύχουμε την επιθυμητή καθαρότητα πυριτίου, π.χ. οι προσμίξεις να είναι της τάξης του ppb. Εναλλακτικά, ο καθαρισμός του πυριτίου μπορεί να γίνει με την μετατροπή του πυριτίου σε τετραχλωριούχο πυρίτιο και στην συνέχεια απόσταξη και αναγωγή με Mg ή Zn. Ακόμα υψηλότερης καθαρότητας πυρίτιο (με προσμίξεις μικρότερες του ppb) λαμβάνεται με την τεχνική της τηγμένης ζώνης (zone refining). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ράβδος πυριτίου εισάγεται σε σωλήνα χαλαζία σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (π.χ. Η<sub>2</sub> ή He). Ένα δακτυλοειδές ηλεκτρικό θερμαντικό στοιχείο περιβάλλει τη ράβδο του πυριτίου και προκαλεί τοπική τήξη αυτού σε μία ζώνη αυτού . Στο σημείο αυτό συγκεντρώνονται οι προσμίξεις οι οποίες είναι περισσότερο διαλυτές στο τήγμα. Το καθαρό πυρίτιο σε κυλινδρική μορφή, όπως είναι, κόβεται σε λεπτούς δίσκους, οι οποίοι με την σειρά τους κόβονται σε μικρά τετράγωνα, κατάλληλα να ενταχθούν σε ολοκληρωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα ή σε φωτοβολταικά κύτταρα.[2]

Το αξιοσημείωτο είναι ότι, το υπερκαθαρό πυρίτιο(π.χ. καθαρότητας πάνω από 99,999%), κατόπιν, «νοθεύεται» με επιλεγμένα στοιχεία, τα οποία δημιουργούν αφενός μεν πλεόνασμα ηλεκτρονίων και αφετέρου κάποια μικροσκοπικά κενά (οπές), που οφείλονται σε έλλειψη ηλεκτρονίων. Μία εφαρμογή του «νοθευμένου» πυριτίου έχουμε στα φωτοβολταικά κύτταρα, με τα οποία το ηλιακό φως μετατρέπεται απ' ευθείας σε ηλεκτρισμό. [2]

#### 2.4 ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### 2.4.1 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι (zeolites) είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά στο κρυσταλλικό πλέγμα των οποίων περιλαμβάνονται συνήθως ιόντα Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> και Ca<sup>2+</sup>, καθώς και μόρια νερού. Οι ζεόλιθοι έχουν ασυνήθιστες κρυσταλλικές δομές και μοναδικές ιδιότητες. Με την βοήθεια των ακτινών X διαπιστώθηκε ότι το πλέγμα τους είναι πορώδες με κενά, που περιέχουν κατιόντα μετάλλων και μόρια νερού, και τα οποία συγκοινωνούν μεταξύ τους με μικροσκοπικά κανάλια. Λόγω της ύπαρξης νερού στο πλέγμα τους, με την αύξηση της θερμοκρασίας διογκώνονται και κοχλάζουν, γι' αυτό και ονομάζονται ζεόλιθοι (ζέω + λίθοι).

Πάνω από 40 διαφορετικά είδη ζεόλιθων υπάρχουν στη φύση, ενώ μεγάλος αριθμός συνθετικών ζεόλιθων διατίθενται σήμερα στο εμπόριο με εξειδικευμένες εφαρμογές.[2]

Οι ζεόλιθοι έχουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές, όπως είναι :

- Ιοεναλλαγή. Οι ζεόλιθοι έχουν την ιδιότητα να ανταλλάσσουν ιόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αποσκλήρυνση του νερού (ανταλλαγή ιόντων Ca<sup>2+</sup> του νερού με ιόντα Na<sup>+</sup> του ζεόλιθου) που επιτυγχάνεται με την χρήση ζεόλιθων νατρίου, π.χ. περμουτίτου. Μία άλλη εφαρμογή είναι η χρήση ζεόλιθων για την ανταλλαγή ιόντων αμμωνίου με ιόντα υδρογόνου για την απομάκρυνση της αμμωνίας από τα αστικά λύματα ή η δέσμευση με ιοεναλλαγή ιόντων βαρέων μετάλλων για τον καθαρισμό βιομηχανικών αποβλήτων.
- 2) Προσρόφηση (adsorption). Οι ζεόλιθοι έχουν υψηλή προσροφητικότητα, λόγω της ικανότητας να συγκρατούν στις εσωτερικές κοιλότητες του πλέγματος τους μικρά μόρια. Με αυτόν τον τρόπο ο ζεόλιθος δρα ως ένα μοριακό κόσκινο (molecular sieve). Έτσι, μπορούν να προσροφήσουν αέρια (π.χ. αμμωνία) μέχρι 30% του ξηρού βάρους τους. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για την δέσμευση τοξικών ή δύσοσμων αερίων. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η χρήση φυσικών ζεόλιθων σε κλειστούς στάβλους, για την δέσμευση της αμμωνίας και υδρόθειου που αναδίδουν τα περιττώματα και ούρα των ζώων. Επίσης, οι ζεόλιθοι μπορούν να

χρησιμοποιηθούν ως ξηραντικά μέσα, π.χ. για την απομάκρυνση νερού από τα υδραυλικά συστήματα φρένων φορτηγών και λεωφορείων.

- 3) Διαχωρισμός. Οι ζεόλιθοι είναι πολύ εκλεκτικοί στην προσρόφηση, π.χ. μπορούν να προσροφούν εκλεκτικά το άζωτο έναντι του οξυγόνου, με αποτέλεσμα να μπορεί να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του αέρα στα κύρια συστατικά του. Χαρακτηριστική εφαρμογή είναι η χρήση συνθετικού ζεόλιθου για την εκλεκτική δέσμευση υδρογονανθράκων με ευθεία αλυσίδα, για την βελτίωση της ποιότητας της βενζίνης (αύξηση του αριθμού οκτανίων). Επίσης, οι ζεόλιθοι μπορούν να προστεθούν σε φτωχά εδάφη για την εκλεκτική δέσμευση, π.χ. καλίου, αζώτου και υγρασίας για την βελτίωση της γεωργικής παραγωγής.
- 4) Ετερογενής καταλυτική δράση. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι βρίσκουν πολλές εφαρμογές ως καταλύτες, αφού εκλεκτικά εγκλωβίζουν μόνον εκείνα τα μόρια που έχουν τις κατάλληλες διαστάσεις, ευνοώντας έτσι ορισμένες αντιδράσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση τους στην πετρελαϊκή βιομηχανία, π.χ. για την καταλυτική πυρολυτική διάσπαση βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου προς συνθετική βενζίνη τη σύνθεση βενζίνης από μεθανόλη. Άλλη χαρακτηριστική εφαρμογή είναι η σύνθεση αιθυλοβενζολίου από βενζόλιο. Επίσης, πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρασκευή συνθετικών ζεόλιθων για εξειδικευμένες καταλυτικές δράσεις, όπως είναι η μετατροπή της μεθανόλης σε βενζίνη.[43]

#### 2.4.2 Γυαλί

Το γυαλί χαρακτηρίζεται σαν ένα άμορφο στερεό, που συνήθως δημιουργείται με την στερεοποίηση ενός τηγμένου στερεού, χωρίς κρυσταλλοποίηση.[1] Υπάρχουν πολλά είδη γυαλιού. Ωστόσο, το κοινό γυαλί είναι πυριτικό παράγωγο με νάτριο και ασβέστιο το οποίο προκύπτει με σύντηξη χαλαζιακής άμμου SiO<sub>2</sub> (71 μέχρι 75%), με σόδα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12 μέχρι 16%) και ασβεστόλιθου CaCO<sub>3</sub>(10 μέχρι 15%) σε θερμοκρασία περίπου 1500°C.[2] Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μπορούν να συνοψιστούν στις παρακάτω :

$$\begin{split} \mathrm{Na_2CO_3} \ (\mathrm{l}) &\rightarrow \mathrm{Na_2O} \ (\mathrm{l}) + \mathrm{CO_2} \ (\mathrm{g}) \\ & \mathrm{CaCO_3} \ (\mathrm{l}) \rightarrow \mathrm{CaO} \ (\mathrm{l}) + \mathrm{CO_2} \ (\mathrm{g}) \\ & \mathrm{Na_2O} \ (\mathrm{l}) + \mathrm{CaO} \ (\mathrm{l}) + \mathrm{nSiO_2} \ (\mathrm{l}) \rightarrow \mathrm{Na_2O}.\mathrm{CaO}.\mathrm{nSiO_2} \ (\mathrm{l}) \end{split}$$

Στο γυαλί, ειδικότερα, θα αναφερθούμε στο δεύτερο μέρος του θεωρητικού μέρους όπου και γίνεται αναλυτική παρουσίαση του.

#### 2.4.3 Τσιμέντο

Το τσιμέντο είναι ένα πολύ σημαντικό δομικό υλικό που ανήκει στις υδραυλικές κονίες. Υδραυλικές κονίες χαρακτηρίζονται οι λεπτόκοκκες σκόνες οι οποίες όταν αναμιχθούν με το νερό αποκτούν καταρχάς πλαστικότητα, οπότε μπορούν να μορφοποιηθούν, και στην συνέχεια στερεοποιούνται σε σκληρή μάζα. Το κυριότερο είδος τσιμέντου, το λεγόμενο τύπου Portland, συνίσταται από πυριτικές και αργιλικές ενώσεις Ca, με ενδεικτική χημική σύσταση : CaO 64%, SiO<sub>2</sub> 21%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%, MgO 2%, SO<sub>3</sub> 2%, Αλκάλια 1%. [2] Τα συστατικά SiO<sub>2</sub> και CaO σπάνια βρίσκονται στην απαιτούμενη αναλογία σε μία πρώτη ύλη. Συνήθως, χρησιμοποιούνται δύο πρώτες ύλες, μία με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO, όπως ο ασβεστόλιθος(CaCO<sub>3</sub>),η κιμωλία καθώς και

διάφορες μάργες, και μία με μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub>, όπως είναι διάφοροι άργιλοι (όπως Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), που προτιμώνται από το χαλαζία καθόσον ο τελευταίος αντιδρά πολύ δύσκολα με το CaO.[46]

#### 2.4.4 Σιλικόνες

Το πλήθος των εφαρμογών που έχουν τα πυριτικά ορυκτά οφείλεται αφενός μεν στην αντοχή τους στις θερμικές καταπονήσεις και αφετέρου στην χημική τους αδράνεια. Ο κύριος λόγος για την συμπεριφορά τους αυτή είναι η υψηλή ισχύς του δεσμού Si-O. Οι χημικοί θέλοντας να αξιοποιήσουν περαιτέρω την συμπεριφορά αυτή συνέθεσαν και άλλες πυριτικές ενώσεις, με βάση την ομάδα Si-O. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενώσεων αυτής της μορφής είναι οι σιλικόνες. Οι σιλικόνες είναι πολυμερείς οργανοπυριτικές ενώσεις με κύρια αλυσίδα άτομα πυριτίου και οξυγόνου που εναλλάσσονται διαδοχικά και διακλαδώσεις οργανικές ομάδες (π.χ. αλκύλια, αρύλια) που συνδέονται ομοιοπολικά με άτομα πυριτίου.Οι απλούστερες σιλικόνες έχουν δομή αλυσίδας και γενικό τύπο (R<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub>, όπου R αλκύλιο ή αρύλιο. Υπάρχουν όμως και πιο σύνθετες δομές, όπως οι κυκλικές και οι τρισδιάστατες, π.χ. οι κλωβοί.[2]

Οι σιλικόνες παρασκευάζονται με θέρμανση πυριτίου με χλωροαλκάνια, π.χ. χλωρομεθάνιο. Οι σιλανόλες είναι ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίζονται κατά την διαδικασία παραγωγής και με πολυμερισμό συμπύκνωσης αυτών λαμβάνουμε σιλικόνες.

Οι σιλικόνες παραμένουν σταθερές σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, είναι χημικά αδρανείς και υδρόφοβες. Ο υδρόφοβος χαρακτήρας τους οφείλεται στις οργανικές ομάδες (αλκύλια ή αρύλια) που περιβάλλουν την αλυσίδα Si-O-Si. Λόγω των εξαιρετικών αυτών ιδιοτήτων, οι σιλικόνες βρίσκουν πολλές εφαρμογές ως μονωτικά υγρασίας (ρητίνες σιλικόνης), για την αδιαβροχοποίηση και τη προστασία έναντι χημικών αλλοιώσεων(π.χ. μόνωση και προστασία ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών κυκλωμάτων). Επίσης υπό μορφή ελαίων σιλικόνης (silicon oils) χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά μηχανών. Τα λιπαντικά αυτά σε σύγκριση με τους υδρογονάνθρακες είναι σταθερότερα σε υψηλές θερμοκρασίες και ρευστότερα αυτών σε χαμηλές, καθώς το ιξώδες τους επηρεάζεται ελάχιστα με την θερμοκρασία. Τέλος, τα ελαστομερή σιλικόνης (silicon rubbers) είναι ανώτερης ποιότητας των κοινών ελαστομερών (π.χ. φυσικού καουτσούκ), καθώς είναι χημικά αδρανή και διατηρούν τις ελαστικές τους ιδιότητες σε ευρεία θερμοκρασιακά όρια (π.χ. από -90 έως +340°C).[45]

### 3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΣΑΝ ΥΛΙΚΟ

#### 3.1 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΓΥΑΛΙΟΥ

Με τον γενικό όρο ύαλος (ή γυαλί) νοείται μία ιδιαίτερη κατάσταση της ύλης που δημιουργείται κατά την ψύξη ενός υγρού, ώστε να γίνει τόσο παχύρευστο που φαινομενικά να μοιάζει με στερεό (υγρό σε υπέρψυξη)[2]. Το γυαλί είναι προϊόν συντήξεως ανόργανων κρυσταλλικών ενώσεων. Ο όρος «στερεό» καταδεικνύει ένα υλικό σκληρό, δηλαδή ένα υλικό που πρακτικά δεν μεταβάλλει το σχήμα του αν δεν εφαρμοσθούν σε αυτό μηχανικές καταπονήσεις μικρής εντάσεως, του οποίου το ιξώδες είναι ίσο ή μεγαλύτερο από 10<sup>15</sup> poise.[4] Αν συγκριθεί το υλικό του γυαλιού με τους κρυστάλλους διαφόρων άλλων κρυσταλλικών υλικών, η δομή του γυαλιού στερείται μίας κανονικής και γεωμετρικής τοποθέτησης των ατόμων των διαφόρων στοιχείων μέσα στο δίκτυο του σχηματισμού των ατόμων. Αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιούμε τον όρο 'δίκτυο', όταν αναφερόμαστε στο υλικό του γυαλιού, αντί για τον όρο 'πλέγμα' που αναφέρεται σε κρυσταλλικό και όχι σε άμορφο στερεό.[1]

Η διαφοροποίηση αυτή παρατηρείται στην περίπτωση του διοξειδίου του πυριτίου (SiO2), το οποίο βρίσκεται σε κρυσταλλική και σε υαλώδη κατάσταση. Και στις δύο περιπτώσεις τα τετράεδρα του SiO4<sup>-4</sup> αποτελούν τη βασική δομική μονάδα στην οποία η απόσταση μεταξύ των ατόμων του πυριτίου και των ατόμων του οξυγόνου είναι 0,16 nm.[1] Μέσα στα τετράεδρα του πυριτίου SiO4<sup>-4</sup> έχουμε μία οξειδωτική βαθμίδα +4 για το πυρίτιο ενώ για το οξυγόνο έχω μία οξειδωτική βαθμίδα -2. Συνολικά, λοιπόν για το τετράεδρο θα έχω : Οξειδωτική βαθμίδα τετραέδρου SiO4<sup>-4</sup> = +4 + 4(-2) = -4. [12]

Ο δεσμός μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου σε αυτό το τετράεδρο είναι το πιθανότερο μία μίξη ειδών δεσμών. Ο Pauling υπολόγισε την απόσταση του δεσμού σε 0,162 nm λαμβάνοντας ως υπόθεση ότι μπορούν να συμβαίνουν 3 διαφορετικοί τύποι δεσμών. Η τιμή αυτή προσεγγίζει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα που δίνουν την απόσταση αυτή 0,160 nm για τις τροποποιήσεις του κρυσταλλικού SiO<sub>2</sub>. Επιπλέον, οι γωνίες των δεσμών συμφωνούν με αυτές του μοντέλου. Για καθαρά ομοιοπολικό σ δεσμό μία γωνία των 90° μοιρών θα αναμενόταν και για καθαρά χημικό σ δεσμό μία γωνία των 180°. Η πειραματικά μετρούμενη γωνία είναι μεταξύ 130° και 140° μοιρών.[14]

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες αναπαραστάσεις του τετραέδρου SiO4<sup>-4</sup>.



Εικόνα 3.1: Αναπαραστάσεις του τετραέδρου SiO<sup>-4</sup>.

Έτσι, σύμφωνα με αναλύσεις που έγιναν με ακτίνες X στο γυαλί, υπάρχουν αποστάσεις μεγαλύτερες από 1nm οπότε και παρουσιάζονται παρεκκλίσεις από τη συνήθη τοποθέτηση των τετραέδρων του SiO4<sup>-4</sup> που υπάρχει σε κρυσταλλικά σώματα. Επίσης, οι αποστάσεις αυτές, μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου στην υαλώδη μάζα, παρουσιάζουν μεταβολές στις τιμές τους.[1]



Εικόνα 3.2: Δίκτυο κρυσταλλικού SiO<sub>2</sub>



Εικόνα 3.3: Δίκτυο Άμορφου (υαλώδους) SiO2

Το κοινό γυαλί, που περιέχει διοξείδιο του πυριτίου – οξείδιο του ασβεστίου – οξείδιο του νατρίου (SiO<sub>2</sub> – CaO – Na<sub>2</sub>O) σε κατάσταση τήξης, θεωρείται ότι περιέχει κατιόντα νατρίου (Na<sup>+</sup>), ασβεστίου (Ca<sup>+</sup>) και πυρηνικά ανιόντα (SiO4<sup>-4</sup>). Κατά την ψύξη, τα ανιόντα παράγουν ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο, το οποίο, σε αντίθεση με το κρυσταλλικό πλέγμα, δεν παρουσιάζει κανονικές και σταθερές θέσεις ιόντων. Και εδώ όμως τα τετράεδρα του SiO4<sup>-4</sup> παραμένουν οι βασικές δομικές μονάδες.[1]

Η διαφορά της περιοδικότητας στη δομή του γυαλιού εξηγείται, από το ότι τα τετράεδρα του SiO4<sup>-4</sup> ενώνονται αμοιβαία μόνο με ίδιες γωνίες και όχι με ακμές ή επίπεδα. Από πλευράς γεωμετρικής θεώρησης στο SiO<sub>2</sub>, που βρίσκεται σε υαλώδη κατάσταση, η γωνία του δεσμού Si – O – Si έχει μία μέση τιμή γύρω στις 152° και έτσι η γωνία μεταβάλλεται σε ένα φάσμα από 120° έως 180°.[1]

Αυτή η μεταβολή έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας μη κανονικής δομής. Επομένως, οι τυχαίοι σχηματισμοί στα περισσότερα σύνθετα γυαλιά οφείλονται στους διαφόρους συνδυασμούς των κατιόντων που συνδέονται με το πυριτικό δίκτυο.[1]
Η υπόθεση της τυχαίας δομής του γυαλιού προτάθηκε αρχικά από τον Zachariasen (1932) και επιβεβαιώθηκε από τον Warren κ.ά. (1933-1938) με αναλύσεις με ακτίνες Χ.

Τα συμπεράσματα του Zachariasen για το σχηματισμό του γυαλιού από οξείδια της μορφής  $R_XO_Y$ είναι :

- 1. Ένα άτομο οξυγόνου δεν ενώνεται με περισσότερα από δύο άτομα R.
- Ο αριθμός των ατόμων του οξυγόνου που περιβάλλουν ένα άτομο R πρέπει να είναι μικρός, περίπου 3 ή 4.
- Τα πολύεδρα του οξυγόνου διαχωρίζονται μεταξύ τους με γωνίες, παρά με ακμές ή επίπεδα.
- 4. Τουλάχιστον τρεις γωνίες σε κάθε πολύεδρο οξυγόνου πρέπει να διαχωρίζονται.
- Η αρχή για τον σχηματισμό του δικτύου γίνεται με αντιδράσεις μεταξύ των ομάδων Si-O-Si και του Na<sub>2</sub>O σύμφωνα με :

$$-$$
 Si-O-Si  $+$  Na<sub>2</sub>O  $\rightarrow -$  Si-O-Na  $+$  Na-O-Si  $-$  [3]

Η γνώση της φύσης του γυαλιού, δηλαδή η χημική δομή και οι φυσικές ιδιότητες είναι βασικές για να αντιληφθεί κανείς τη διαδικασία φθοράς και τη συντήρηση του.

Είναι γνωστή μία μεγάλη ποικιλία γυαλιών, τόσο ανόργανη όσο και οργανική, αλλά εδώ η αναφορά γίνεται στα ανόργανα γυαλιά και κυρίως στα γυαλιά πυριτίου.

Το γυαλί θεωρείται, σαν μια σκληρή γυαλιστερή διαφανής ουσία με αρκετά υψηλή θερμοκρασία τήξης και σχετικά αδιάλυτη στο νερό και σε άλλα κοινά διαλυτικά, ως το προϊόν τήξης ανόργανων υλικών τα οποία έχουν ψυχθεί κάτω από δύσκολες συνθήκες, χωρίς να κρυσταλλοποιηθούν. [1]

Ο Zachariasen (1932) έδειξε, ότι τα άτομα στο γυαλί συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις, ίδιες με εκείνες στους κρυστάλλους. Έτσι είναι σωστό να περιγράφεται το γυαλί σαν ένα πολύ ψυχρό υγρό, όταν αυτό βρίσκεται κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg). Το διοξείδιο του πυριτίου τήκεται στην θερμοκρασία των 1726°C, στην οποία σχηματίζεται πυριτύαλος (SiO<sub>2</sub>). Όμως για την κατασκευή ενός εκμεταλλεύσιμου γυαλιού, είναι ανάγκη να προσθέσουμε διάφορα οξείδια τα οποία δρουν ως τροποποιητές δικτύου, σταθεροποιητές δικτύου και χρωστικές ουσίες και τα οποία επίσης προσδιορίζουν τη δομή του λαμβανομένου προϊόντος.[1]

Αν και σχεδόν κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα μπορεί να βρεθεί στην σύσταση ενός γυαλιού, στην πλειοψηφία των υάλων τα στοιχεία που περιέχονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες είναι το πυρίτιο, το βόριο ή ο φώσφορος. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως «δομικά στοιχεία υάλου» (glass forming elements) ή σε μορφή οξειδίων ως «δομικά οξείδια υάλου». Γενικά, τέτοια στοιχεία που είναι απαραίτητα για τον σχηματισμό υαλώδους δομής ονομάζονται «κατασκευαστές υάλου» (glass formers). Οξείδια που από μόνα τους δεν σχηματίζουν γυαλί αλλά το επιτυγχάνουν όταν τακούν με κατάλληλη ποσότητα ενός δεύτερου οξειδίου ονομάζονται «ενδιάμεσα» (intermediates) και αυτά που δεν έχουν την τάση να σχηματίσουν γυαλί ονομάζονται «τροποποιητές» (modifiers) που σημαίνει ότι τέτοια οξείδια τροποποιούν τις ιδιότητες του γυαλιού στο οποίο είναι παρόντα.[4] Αν και δεν υπάρχει ακριβές όριο διαχωρισμού των οξειδίων μεταξύ των παραπάνω κατηγοριών, η ταξινόμηση των οξειδίων σε αυτές τις κατηγορίες στον πίνακα 2.1 παρέχει έναν συμβατικό τρόπο καθορισμού της σχετικής τάσης των διαφόρων οξειδίων για τον σχηματισμό γυαλιού.[10]

Δομικά	Ενδιάμεσα	Τροποποιητικά
(Glass Formers)	(Intermadiates)	(Modifiers)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
SiO <sub>2</sub>	$V_2O_5$	Li <sub>2</sub> O
GeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>	BaO
$P_2O_5$	MoO <sub>2</sub>	CaO
$Sb_2O_3$	SeO <sub>2</sub>	SrO
$As_2O_5$	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
	WO <sub>3</sub>	$K_2O$

Πίνακας 3.1 : Ταξινόμηση οξειδίων αναλόγως του ρόλου τους στην υαλώδη δομή.

Στην πράξη, τα στοιχεία που οικοδομούν το γυαλί σχηματίζουν πολύεδρα που είναι είτε τρίγωνα είτε τετράεδρα, και κατιόντα σχηματισμού τέτοιων πολυέδρων συντονισμού έχουν ονομαστεί σχηματιστές δικτύου. Τα αλκάλια σχηματίζουν γυαλιά εύκολα, και τα αλκαλικά ιόντα υποτίθεται ότι καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις διαμέσου της δομής, που μπορούν να παρέχουν τοπική ουδετερότητα φορτίου. Δεδομένου ότι η κύρια λειτουργία τους είναι να παρέχουν επιπλέον ιόντα οξυγόνου τα οποία τροποποιούν τη δομή του δικτύου, καλούνται τροποποιητές δικτύου. Κατιόντα με μεγαλύτερο σθένος και χαμηλότερο αριθμό συντονισμού από ότι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες μπορούν να συνεισφέρουν εν μέρει στην δομή του δικτύου και αναφέρονται ως ενδιάμεσα. Σε γενικές γραμμές ο ρόλος των κατιόντων εξαρτάται από το σθένος και τον αριθμό συντονισμού καθώς επίσης και την σχετική αξία της δύναμης ενός μονού δεσμού.[38]



Εικόνα 3.4: Επιρροή των τροποποιητών στην δομή του SiO2

Ο διαχωρισμός των οξειδίων γίνεται με βάση την πιο κλασική θεωρία δομής των υάλων που διατυπώθηκε το 1932 από τον Zachariasen και υποστηρίζει ότι οι θεμελιακοί κανόνες της κρυσταλλοχημείας εφαρμόζονται και στα πυριτικά γυαλιά όπως και στις κρυσταλλικές ενώσεις του πυριτίου.[11]

Μία άλλη κατάταξη των κοινών οξειδίων στα πυριτικά γυαλιά γίνεται, λοιπόν, σε οξείδια κατασκευαστές υάλου (glass formers), οξείδια σταθεροποιητές (stabilizers) και ευτηκτικά οξείδια (flux – ρευστοποιητές).[4]

Τα σταθεροποιητικά οξείδια προστίθενται στο γυαλί για να του προσδώσουν υψηλό βαθμό χημικής αντοχής. Τα ευτηκτικά οξείδια (τήκτες) αντιδρούν με την υαλόμαζα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνουν το ιξώδες της υαλόμαζας και βοηθούν την ροή κατά τη τήξη. Οι τήκτες είναι γενικά οξείδια στοιχείων της πρώτης ομάδας του περιοδικού πίνακα (αλκαλικά οξείδια) και μεγάλη ποσότητα τηκτών στο γυαλί μειώνει την χημική του αντοχή. Ο συνδυασμός σταθεροποιητικών και ρευστοποιητικών οξειδίων καθορίζει τα χαρακτηριστικά επεξεργασίας του γυαλιού.[4] Αν θα μπορούσε να γίνει μία κατανομή των οξειδίων αυτών σε ένα πίνακα θα ήταν η ακόλουθη :

Σταθεροποιητικά Οξείδια	Ευτηκτικά Οξείδια
CaO	Li <sub>2</sub> O
MgO	Na <sub>2</sub> O
BaO	$K_2O$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (βελτίωση αντοχής γυαλιού στο νερό από διάβρωση)	
ZnO	

Πίνακας 3.2 : Ταξινόμηση Οξειδίων σε σταθεροποιητικά και ευτηκτικά.

#### 3.1.1 Το διοξείδιο του πυριτίου και τα αλκάλια.

Το πιο κοινό οξείδιο κατασκευαστής υαλώδους δομής είναι το διοξείδιο του πυριτίου  $(SiO_2).[4]$  Το τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου είναι η βάση του γυαλιού, δηλαδή ο σχηματιστής δικτύου. Το  $SiO_2$  μετά από τήξη αποτελεί ένα ιδεώδες συμπαγές και μεγάλης ανθεκτικότητας γυαλί. Όμως έχει τόσο υψηλό σημείο τήξης  $(1726^{\circ}C)$  και ιξώδες, όπου μόνο με την βοήθεια της σύγχρονης τεχνολογίας και με υψηλό κόστος είναι δυνατό να παραχθεί γυαλί, με τη χρήση άμμου χωρίς προσμίξεις.[1]

Για αυτόν τον λόγο γίνεται χρήση αλκαλίων, τα οποία έχουν την δυνατότητα να μειώνουν το σημείο τήξης και να δρουν σαν τροποποιητές δικτύου ή ρευστότητας, τα λεγόμενα ευκτητικά. Γενικά η σόδα, η οποία προστίθεται στο μίγμα των πρώτων υλών, πρέπει να έχει μέγεθος κόκκων από 0,1 έως 1mm έτσι ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες κατά την ανάμιξη και την φόρτωση του μίγματος των υλικών κατασκευής. Μερικά αλκάλια εισάγονται στη μάζα του γυαλιού με την προσθήκη αστρίων, φονολίτη ή νεφελίνη-συηνίτη και έτσι το μίγμα εμπλουτίζεται από τριοξείδιο του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και οξείδια του σιδήρου. Επίσης με την προσθήκη των προηγουμένων υλικών προστίθενται μικρές ποσότητες από θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), νιτρικό νάτριο (NaNO<sub>3</sub>) και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), τα οποία δίνουν σημαντικά αποτελέσματα στο γυάλινο κόσμο.[1]

Το οξείδιο του καλίου (K<sub>2</sub>O) προστίθεται στο γυαλί σαν αποτεφρωμένο ανθρακικό κάλιο (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ή ποτάσσα, σε διάφορες καθαρότητες από 80% έως 97% ή σαν ένυδρο ανθρακικό κάλιο (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.1,5 H<sub>2</sub>O). Τα δύο υλικά αυτά είναι υγροσκοπικά και αυτή η ιδιότητα απαιτεί μεγάλη ακρίβεια στην ποσότητα για προσθήκη στο μίγμα κατασκευής.[1]

# 3.1.2 Οξείδια μετάλλων που προστίθενται στο γυαλί

Το οξείδιο του λιθίου (LiO2) προστίθεται στο γυαλί με τη μορφή ανθρακικού λιθίου (Li2CO3).[1]

Η προσθήκη πολύ μεγάλης ποσότητας αλκαλίων, σε κάθε φουρνιά γυαλιού, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ανθεκτικότητας του γυαλιού, εξαιτίας της αύξησης της διαλυτότητάς του στο νερό.[1]

Άλλοι τροποποιητές δικτύου, όπως το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το οποίο δρα σαν σταθεροποιητής, είναι δυνατό να εξισορροπήσει τα δυσμενή αποτελέσματα της παρουσίας των αλκαλίων, ώστε να διευκολύνει την κατασκευή αρκετά ανθεκτικών γυαλιών. Τα οξείδια του ασβεστίου και του μαγνησίου τοποθετούνται στο μίγμα των υλικών παραγωγής σαν ασβεστίτης (CaCO<sub>3</sub>) και δολομίτης (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), που περιέχουν μικρές ποσότητες οξειδίων του σιδήρου. Για την επιθυμητή καθαρότητα, τα προηγούμενα ορυκτά υφίστανται εκλεκτική εξόρυξη και ειδική επεξεργασία. Για φύλλα γυαλιού και γυάλινα αποθηκευτικά δοχεία, απαιτείται μέγεθος κόκκων από 0,1 μέχρι 0,6 mm και από 1 μέχρι 3 mm για παραγωγή γυαλιού άλλων χρήσεων.[1]

Το οξείδιο του βαρίου προστίθεται στο γυαλί σαν ανθρακικό βάριο (BaCO<sub>3</sub>) και όχι τόσο συχνά σαν θειικό βάριο (BaSO<sub>4</sub>), ενώ για την κατασκευή των οπτικών φακών προστίθεται σαν νιτρικό βάριο (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).Ο μόλυβδος συνήθως προστίθεται σαν μίνιον ή κόκκινος μόλυβδος (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ή σαν PbO και λίγες φορές σαν πυριτικός μόλυβδός. Μικρές ποσότητες τριοξειδίου του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) προστίθενται στο γυαλί σαν προσμίξεις της άμμου ή του ασβεστόλιθου και στην περίπτωση που απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα προστίθενται οξείδιο ή υδροξείδιο του αργιλίου, άστριοι, καολίνης, φονολίτης κ.λπ.Το βόριο προστίθεται σαν βόρακας (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O) και σαν βορικό οξύ (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Επίσης, το βόριο θα μπορούσε να προστεθεί σαν δανπουρίτης, σαν δατολίτης, σαν κολεμανίτης κ.λπ.[1]

# 3.1.3 Μεταλλικά οξείδια που παρέχουν χρώση.

Μία άλλη ομάδα μεταλλικών οξειδίων έχει χρησιμοποιηθεί για το χρωματισμό των γυαλιών. Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει οξείδια του χαλκού, σιδήρου, κοβαλτίου, μαγγανίου κ.λπ. Τα γυαλιά τα οποία δεν έχουν χρωματιστεί εσκεμμένα, τείνουν να εμφανίζουν ένα κιτρινωπό ή πρασινωπό χρώμα, το οποίο οφείλεται στην παρουσία του σιδήρου, σαν πρόσμιξη της άμμου. [1]

Τα χρώματα που προκύπτουν με την προσθήκη διαφόρων οξειδίων στο τήγμα, είναι γενικά τα παρακάτω :

ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΧΡΩΜΑΤΑ
Οξείδια του σιδήρου	Πράσινα, καφέ
Οξείδια του μαγγανίου	Σκούρα καφέ, χρώμα αμέθυστου, αποχρωματισμένα γυαλιά
Οξείδια του κοβαλτίου	Σκούρα μπλε
Οξείδια του χρυσού	Κόκκινο, ρουμπινί
Οξείδια του σεληνίου	Κόκκινα
Οξείδια του άνθρακα	Καφέ
Μίξη οξειδίων του σιδήρου, κοβαλτίου και μαγγανίου	Μαύρα
Οξείδια του αντιμονίου	Άσπρα
Οξείδια του ουρανίου	Κίτρινοπράσινα
Οξείδια του θείου	Καφέ
Οξείδια του χαλκού	Ανοιχτα μπλε, κόκκινα
Οξείδια του κασσιτέρου	Άσπρα
Οξείδια του χρωμίου	Πράσινα
Οξείδια μολύβδου και αντιμονίου	Κίτρινα

Πίνακας 3.3 : Τα οξείδια και το χρώμα που προσδίδουν στην υαλόμαζα.

Αναλυτικότερη αναφορά γίνεται στο τρίτο μέρος όσον αφορά τα οξείδια που παρέχουν χρώση στα γυαλιά.

# **3.2** H A $\Phi$ YAA $\Omega\Sigma$ H (devitrification)

Η αφυάλωση είναι η διαδικασία κατά την οποία έχουμε αλλαγή από την υαλώδη κατάσταση σε δημιουργία λεπτοκρυστάλλων, κατά την διάρκεια κατασκευής του γυαλιού.[2]

Έστω ένα ρευστό γυαλί, το οποίο ψύχεται πολύ αργά από την θερμοκρασία T1 στην χαμηλότερη θερμοκρασία T2. Η απαραίτητη ενέργεια, για την κίνηση των μορίων σταδιακά μειώνεται, αλλά το δίκτυο έχει αρκετό χρόνο, ώστε να αποκτήσει μία πιο σταθερή κατάσταση και να γίνει περισσότερο συμπαγές. Σε μερικές περιπτώσεις, σχηματίζει κρυστάλλους από διάφορα πυριτικά, διαδικασία που ονομάζεται αφυάλωση. Σε κάθε περίπτωση τα κενά διαστήματα στο πλέγμα, τείνουν να κλείσουν εντελώς και το γυαλί, όταν συστέλλεται αποκτά μικρότερο όγκο, με μία διαδικασία, η οποία είναι διαφορετική από εκείνη της θερμικής διαστολής (συστολή). Το γυαλί, το οποίο ψύχθηκε απότομα από την θερμοκρασία T1 στην T2 έχει μικρότερη πυκνότητα, που είναι χαρακτηριστική της T1. Γι' αυτό η T2 είναι γνωστή ως χαρακτηριστική θερμοκρασία.[3]

Όταν το λιωμένο γυαλί ψύχεται, η τυχαία κατανομή των μορίων τείνει να πάρει τέτοια διαμόρφωση όπως εκείνη των κρυστάλλων. Έτσι σχηματίζεται μία διαφορετική δομή τριών διαστάσεων διότι η διαδικασία δημιουργίας σταθερής κρυσταλλικής δομής εμποδίζεται από την ρευστότητα του γυαλιού και την παρουσία τροποποιητών δικτύου. Τα δίκτυα του διοξειδίου του πυριτίου που σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, αποτελούν τήγμα υψηλής ρευστότητας, έτσι ώστε τα μόρια να μη διαθέτουν καθόλου χρόνο για το σχηματισμό κρυσταλλικών πλεγμάτων πριν από την ψύξη. Όμως, όταν προστίθενται οι τροποποιητές δικτύου προκαλείται αξιοσημείωτη μείωση της ρευστότητας και έτσι σχηματίζονται νέοι τύποι κρυστάλλων οι οποίοι περιέχουν άτομα από τους τροποποιητές. Έτσι η τήξη διατηρείται στη θερμοκρασία του υγρού (liquidus temperature) για αρκετά μεγάλο διάστημα.

Θεωρείται σημαντικό να ψύχουμε το γυαλί αρκετά γρήγορα. Έτσι ένα γυαλί με μία μοριακή σύνθεση από 16% Na<sub>2</sub>O, 10% CaO, 74% SiO<sub>2</sub>, μπορεί να σχηματίσει κρυστάλλους από Na<sub>2</sub>O.3CaO.6SiO<sub>2</sub>, οι οποίοι αναπτύσσονται με ένα ρυθμό της τάξης 17 μm/min στη θερμοκρασία των 995°C, που είναι η καλύτερη για τη δημιουργία κρυστάλλων γι' αυτή τη σύνθεση του γυαλιού. Το φαινόμενο ονομάζεται αφυάλωση (devitrification) και το προϊόν της δεν υπάρχει στη φύση σαν ορυκτό.[1]

Οι Kny και Nauer (1977) ισχυρίστηκαν ότι η αφυάλωση μπορεί να πραγματοποιείται σε ψυχρά γυαλιά, παρόλο που για να γίνει αυτό απαιτούνται χιλιάδες έτη. Αναφέρεται επίσης ότι έχουν βρεθεί μικροκρύσταλλοι της τάξης μεγέθους των 20 nm σε παλαιάς εποχής γυαλιά.

Κατά την αφυάλωση, που αναφέρεται παραπάνω, η ολική χημική σύνθεση παραμένει αμετάβλητη. Η σύνθεση θα αλλάξει τοπικά, καθώς κρύσταλλοι απομακρύνονται από τη μάζα του γυαλιού χωρίς να προστίθενται ή να αφαιρούνται άτομα, τα οποία υπήρχαν ή όχι στο γυαλί.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η φθορά του γυαλιού οφείλεται πρώτα σε απώλεια του αλκάλεος συνοδευόμενη από απώλεια άλλων συστατικών και τελικά στη δημιουργία silica gel. Στην περίπτωση αυτή η χημική σύνθεση έχει αλλάξει, όμως η χρήση του όρου αφυάλωση είναι επιτυχής, ειδικά όταν μερικοί σχηματισμοί φθοράς μπορεί να πάρουν το μέρος χωρίς ουδεμία εμφανή απώλεια της υαλώδους φύσης.[1]

# 3.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΥΑΛΙΟΥ

Γενικά, για την παραγωγή ενός γυαλιού νατρίου – ασβεστίου – πυριτίου είναι απαραίτητο να αναπτυχθεί μία διαδικασία που στις βασικές της γραμμές θα αποτελείται από θέρμανση και παραμονή σε υψηλή θερμοκρασία και ιδανική ανάμιξη οξειδίων με σκοπό να παραχθεί ένα ομοιογενές υγρό με κατάλληλα χαρακτηριστικά ώστε κατά την σωστή ψύξη του να δώσει μια υαλώδη κατάσταση. Η πρακτική πραγματοποίηση μίας διαδικασίας που έχει ως πρώτο στόχο την παραγωγή ενός υαλώδους υγρού επιφέρει μία σειρά από αλληλένδετες ενέργειες, των οποίων η μεγαλύτερη ή η μικρότερη απόδοση έχει άμεσο αντίκτυπο στην ποιότητα του προϊόντος, ενέργειες οι οποίες περιλαμβάνουν την επιλογή των πρώτων υλών, την κατάλληλη ανάμιξη τους και την τήξη τους.[4] Γενικά οι διαδικασίες για την παραγωγή του γυαλιού είναι :

1. Προετοιμασία του μίγματος των υλικών κατασκευής του γυαλιού και τοποθέτηση του μέσα στο φούρνο.

Μια επιλογή των πρώτων υλών θα πρέπει να μπορεί να ανταποκρίνεται στα εξής κριτήρια :

- Σταθερότητα στο χρόνο της αναλυτικής σύνθεσης, διότι ανεξέλεγκτες μεταβολές στο χρόνο επιδρούν στο ιξώδες και στην ομοιογένεια του γυαλιού με αρνητικές συνέπειες στην απόδοση της παραγωγής.
- Απουσία ανεπιθύμητων ακαθαρσιών και υλικών που περιέχουν χρωμοφόρα οξείδια και χρωματίζουν τα γυαλί, των οποίων η περιεκτικότητα πρέπει να είναι αυστηρά εντός των επιτρεπτών ορίων σε σχέση με το είδος παραγωγής γυαλιού.
- Επίδραση που επιφέρουν στον αριθμό οξειδοαναγωγής του γυαλιού που επηρεάζει το χρώμα του τελικού προϊόντος, το βαθμό διαύγασης, την αφριστική συμπεριφορά της υαλόμαζας και τα αέρια εγκλείσματα σε αυτή.
- Σταθερότητα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, όπως μέγεθος, σχήμα, πυκνότητα και ποσοστό υγρασίας των κόκκων, των οποίων ανεξέλεγκτες μεταβολές επηρεάζουν την συμπεριφορά κατά την φάση της μεταφοράς και της αποθήκευσης των πρώτων υλών και ευνοούν διαδικασίες διαχωρισμού των υλικών της ανάμιξης προς υαλοποίηση.
- Το κόστος της κάθε πρώτης ύλης πρέπει να είναι οικονομικά το πλέον συμφέρον και η εύκολη διαθεσιμότητα της απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή της.[4]

Οι πρώτες ύλες (ασβεστόλιθος, άμμος, σόδα) εισάγονται στην κάμινο τήξης μετά από θραύση, άλεση, ζύγιση και ανάμιξή τους. Να παρατηρήσουμε ότι πολλές φορές στο αρχικό μίγμα ανάμιξης προστίθενται θραύσματα και τεμάχια από παλιό γυαλί σε ποσοστό μέχρι 25% (ανακύκλωση γυαλιού). Έτσι, ένα τυπικό μίγμα πρώτων υλών είναι : 50% SiO<sub>2</sub>, 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% CaO (υπό μορφή ασβεστόλιθου) και 25% απορρίμματα γυαλιού.[2]

Μία εμπορική σύνθεση γυαλιού αποτελείται από μία ανάμιξη επτά έως δώδεκα στοιχείων. Τα κύρια συστατικά είναι άμμος, μαρμαρόσκονη, δολομίτης, σόδα και άστριοι. Τα υπόλοιπα δευτερεύοντα συστατικά προστίθενται για να προσδώσουν στο γυαλί διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά και αυτά είναι : διαυγαστικά γυαλιού, αποχρωστικά γυαλιού, χρωστικά γυαλιού και οξειδοαναγωγικά στοιχεία.[13]

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα κύρια συστατικά για την παρασκευή γυαλιών νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου.

Ονομασία	Κύρια Συστατικά	(% w/w) στις πρώτες ύλες
Άμμος	$SiO_2$	57 – 58
Σόδα	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18 – 20
Ασβεστόλιθος	CaCO <sub>3</sub>	8 - 14
Δολομίτης	$CaCO_3 - MgCO_3$	1 – 6
Άστριοι	$K_2(Na_2)O - Al_2O_3 - 6SiO_2$	3-4

Πίνακας 3.4 : Κύρια συστατικά γυαλιού Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>

Αρχικά το επιθυμητό μέγεθος των κόκκων επιτυγχάνεται με κοσκίνισμα, με τη χρήση από κόσκινα διαφόρων μεγεθών. Για την κατασκευή του γυαλιού το επιθυμητό μέγεθος των κόκκων της άμμου είναι 0,1 έως 0,6mm. [1] Οι άμμοι που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή γυαλιού αποτελούνται ουσιαστικά από κόκκους χαλαζία μέσα σε μία κλίμακα μεγέθους η οποία εξασφαλίζει ότι χονδρά και λεπτά σωματίδια είναι παρόντα σε ελάχιστες ποσότητες. Χοντροί κόκκοι άμμου μειώνουν το ρυθμό τήξης ή εμφανίζονται ως «πέτρες» στο τελικό γυαλί. Πολύ λεπτοί κόκκοι μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα διύλισης ή μεταφέρονται μέσω του φούρνου στο σύστημα αναγεννητή προκαλώντας ζημιές στην τοιχοποιία του. Κόκκοι εκτός από χαλαζία είναι πάντα παρόντες στην άμμο. Δεν είναι όμως όλοι επιζήμιοι. Οξείδια όπως διοξείδιο του πυριτίου και τα οξείδια του νατρίου και καλίου, είναι συμβατά με τα άλλα συστατικά της παρτίδας.[21] Επίσης η άμμος δεν πρέπει να περιέχει μεγάλες ποσότητες από αντιδραστήρια που προκαλούν χρωματισμούς στο γυαλί, όπως οξείδια του σιδήρου, του χρωμίου, του τιτανίου κ.τ.λ. Ειδικά για άχρωμα γυαλιά και για φύλλα γυαλιού, τα οξείδια του σιδήρου δεν πρέπει να ξεπερνούν το 0,02 έως 0,04%.[1]

Η σόδα είναι το δεύτερο μεγαλύτερο συστατικό σε ποσότητα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του γυαλιού. Στην βιομηχανία του γυαλιού είναι συχνά γνωστή με την απλή ονομασία «αλκάλι» και έχει ενδιαφέρον το γεγονός ότι μέχρι τον 18° αιώνα ο όρος «αλκάλι» σηματοδοτούσε μόνο το υλικό που προερχόταν από τις στάχτες φυτών. Σήμερα το Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα με συγκεκριμένες αντιδράσεις.[21]

Άλλα υλικά που μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή του γυαλιού ανάλογα με το είδος γυαλιού που είναι επιθυμητό να παρασκευαστεί είναι τα ακόλουθα : το οξείδιο του μολύβδου (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), το οποίο προσδίδει στο γυαλί υψηλή ευτηκτικότητα και διευρύνει τις θερμοκρασίες που το γυαλί μπορεί να δουλευτεί ενώ με τον υψηλό δείκτη διάθλασης που έχει είναι πολύ δημοφιλές για την κατασκευή κρυστάλλων, και το οξείδιο του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), το οποίο αυξάνει την αντοχή του γυαλιού και την μηχανική του σκληρότητα. Το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επίσης αυξάνει την ελευθερία από την αφυάλωση και το ιξώδες του γυαλιού. Το οξείδιο του βορίου (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) επηρεάζει τις ιδιότητες του γυαλιού, αυξάνοντας τον ρυθμό τήξης του και επιδρώντας στις φυσικές ιδιότητες του τελικού γυαλιού. Ανάλογα με την ποσότητα που προστίθεται μπορεί να μειώσει την θερμική διαστολή, να αυξήσει την αντοχή στην διάβρωση και να τροποποιήσει τον δείκτη διάθλασης. Επιπρόσθετα, στα γυαλιά νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου 1% προσθήκη B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μειώνει την ώρα που χρειάζεται το γυαλί για να απαλλαχθεί από τις φυσαλίδες. Οξείδια αλκαλικών γαιών (CaO, MgO κτλ.) στη σύσταση του γυαλιού έχουν επίσης θετικά αποτελέσματα.[21]

Στην συνέχεια γίνεται καλή ανάμιξη των υλικών με αυτόματα μηχανικά μέσα.

Η μεταφορά του μίγματος, με τις δονήσεις που προκαλούνται, μπορεί να προκαλέσει τον διαχωρισμό των διαφόρων υλικών με διαφορετικά μεγέθη κόκκων και αυτό αποφεύγεται με την γήρανση της άμμου με 3-4% νερό. Αυτό επίσης έχει ως αποτέλεσμα να μη δημιουργείται σκόνη κατά την διάρκεια της μεταφοράς και του φορτώματος του.

Η καλύτερη μέθοδος για την αποφυγή του διαχωρισμού, που είναι τεχνολογικά και οικονομικά εφικτή, είναι η χρήση ενός περιστρεφόμενου δίσκου ή τυμπάνου ή η συμπίεση του μίγματος σε έναν περιστρεφόμενα ιμάντα.[1]

2. Τήξη του μίγματος των υλικών.

Μετά από την παρασκευή του μίγματος, το υλικό εισάγεται στον

χώρο τήξης. Για φούρνους μεγάλης χωρητικότητας το μίγμα τροφοδοτείται με διάφορους φορτωτές, π.χ. με μία έλικα, με ένα έμβολο ή μια έλικα παλμικού τύπου κ.λπ. και ο ρυθμός φορτώματος ελέγχεται αυτόματα με έναν ελεγκτή του ύψους και του επιπέδου του υλικού.[1]

Κατά τα πρώτα στάδια της τήξης τα εκλυόμενα αέρια (κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και υγρασία) καθώς και ο εγκλωβισμένος αέρας στα διάκενα των κόκκων δίνουν μία αφρώδη μορφή στην τηκόμενη υαλόμαζα. Επιλέγοντας τον κατάλληλο συνδυασμό ροής προϊόντων, θερμοκρασιακής κατανομής (προφίλ) και διαυγαστικών, μέχρι την έξοδο του κλιβάνου το τήγμα απαλλάσσεται των περισσότερων φυσαλίδων και γίνεται ομοιογενές.[4]

Η κάμινος της υαλουργίας αποτελείται συνήθως από μία ρηχή λεκάνη μεγάλων διαστάσεων, η οποία θερμαίνεται με καύση πετρελαίου στο χώρο πάνω από την επιφάνεια του φορτίου.[2]

Οι φούρνοι κατασκευής γυαλιού κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- I. Οι φούρνοι δοχείων, με περιοδική λειτουργία και συνήθως κύκλο εργασίας 24 ώρες. Το γυαλί τήκεται εντός κεραμικών δοχείων και συνήθως οι φούρνοι χρησιμοποιούνται για την τήξη και κατασκευή ειδικών γυαλιών και σε σχετικά μικρές ποσότητες.
- II. Οι φούρνοι ημερήσιας λειτουργίας, όπου έχουμε τήξη του υλικού με κάποια περιοδικότητα, αλλά η τήξη γίνεται μέσα σε δοχείο του φούρνου. Γενικά χρησιμοποιούνται σπάνια, κύρια για την παρασκευή μικρών ποσοτήτων γυάλινων αντικειμένων που θα δουλευτούν στο χέρι.
- III. Οι φούρνοι συνεχούς λειτουργίας, όπου το μίγμα τροφοδοτείται συνεχώς από το ένα άκρο και το τηγμένο γυαλί λαμβάνεται από το άλλο οπότε και τροφοδοτεί τις μηχανές αυτόματης μορφοποίησης. Χρησιμοποιούνται στην περίπτωση που απατούνται μεγάλες ποσότητες γυαλιού. [1]

IV. Οι ηλεκτρικοί φούρνοι, σε διάφορα σχήματα.[1] Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παραγωγή ειδικών τύπου γυαλιού και μάλιστα σε μικρές ποσότητες, καθώς θεωρείται εξαιρετικά δαπανηρή για το κοινό γυαλί.[2].

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι φυσικό αέριο, πετρέλαιο η ηλεκτρική ενέργεια.[1]

Η επιλογή του τύπου του κλιβάνου εξαρτάται από το είδος, την ποσότητα, την ποιότητα του γυαλιού και φυσικά από το διαθέσιμο κεφάλαιο.[4]

### 3. Μορφοποίηση (φορμάρισμα)

Τα γυάλινα δοχεία κατασκευάζονται σε μεγάλη ποικιλία σχημάτων, μεγεθών και χρωμάτων. Οι φιάλες είναι η πλέον διαδεδομένη μορφή γυάλινων δοχείων, χρησιμοποιούμενες κυρίως για την συσκευασία υγρών και κατά δεύτερον στερεών περιεχομένων, ενώ ακολουθούν τα βάζα που βασικά είναι ευρύστομες φιάλες με σχεδόν καθόλου λαιμό, χρησιμοποιούμενα για την συσκευασία μεγάλης ποικιλίας τροφίμων.[4]

Το τήγμα εκρέει παχύρρευστο από το φούρνο προς τα σημεία εκροής, όπου γίνεται η διαμόρφωση του γυαλιού. Συγχρόνως, στην άλλη άκρη του φούρνου εισάγεται η αντίστοιχη ποσότητα πρώτων υλών, ώστε η λεκάνη της καμίνου να είναι πάντα γεμάτη και η παραγωγή να είναι συνεχής.[2]

Το γυαλί παίρνει διάφορα σχήματα με την χύτευση του τήγματος σε μεταλλικά καλούπια από χρώμια και χάλυβα. Για την αποφυγή της συγκόλλησης του τήγματος με την επιφάνεια του καλουπιού, τοποθετείται ειδικό λιπαντικό επάνω στην επιφάνεια.[1] Έτσι, η διαμόρφωση του γυαλιού γίνεται μηχανικά, π.χ. με χύσιμο σε καλούπια όπως προαναφέρθηκε ή «σιδέρωμα» για τα τζάμια (υαλοπίνακες).[2]

Ειδικά η διαδικασία για την παραγωγή των υαλοπινάκων περιλαμβάνει μορφοποίηση του τήγματος γυαλιού με την βοήθεια ψυχόμενων κυλιόμενων κυλίνδρων.[2] Συνεπώς, για την παραγωγή υαλοπινάκων και σωλήνων γυαλιού υπάρχουν ειδικές διατάξεις κατά τις όποιες, στην περίπτωση των υαλοπινάκων, το τήγμα διέρχεται από μια οριζόντια σχισμή και ανάμεσα από δύο αντίθετα στρεφόμενους κυλίνδρους, ενώ στην περίπτωση των σωλήνων εισάγεται αέρας με πίεση στο τήγμα που ρέει γύρω από έναν άξονα που στρέφεται.[1]

Το γυαλί αμέσως μετά την διαμόρφωση του σε επίπεδη επιφάνεια, τοποθετείται πάνω σε ρευστό λουτρό κασσιτέρου σε θερμοκρασία 1000°C. Έτσι, το γυαλί γίνεται τελείως διαφανές και δεν παρουσιάζει καμία οπτική παραμόρφωση. Κατ' αυτόν τον τρόπο παρασκευάζονται παράθυρα, καθρέπτες και τζάμια για αυτοκίνητα.[2]

Για την παραγωγή διαφόρων δοχείων χρησιμοποιείται και η παραδοσιακή μέθοδος του φυσήματος.[1] Με το «φύσημα» της λιωμένης μάζας κατασκευάζονται διακοσμητικά αντικείμενα ή επιστημονικά όργανα.[2]

Οι βασικές αρχές της μορφοποίησης γυαλιού χειρονακτικά περιλαμβάνουν συλλογή με το χέρι κατάλληλα προετοιμασμένης τηγμένης υάλου είτε από μία δεξαμενή ή δοχείο κλιβάνου και μετασχηματισμό του υλικού, με ή χωρίς τη βοήθεια της μορφοποίησης καλουπιών, σε κατάλληλου σχήματος αντικείμενα.[21]



Εικόνα 3.5: Διάφορα σχήματα γυάλινων φιαλών

4. Βραδεία Ψύξη-Ανόπτηση

Κατά την ψύξη του γυάλινου αντικειμένου αναπτύσσονται προσωρινές και μόνιμες τάσεις που πρέπει να εξομαλυνθούν με ένα χαμηλό ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας.[1] Η ανόπτηση αποτελεί μία ελεγχόμενη θερμική επεξεργασία, που είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να φέρει το σχηματισμένο γυαλί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ελαττώνοντας η εξουδετερώνοντας τις εσωτερικές τάσεις, που εμφανίζονται στο γυαλί κατά την διάρκεια και αμέσως μετά τον σχηματισμό του. Στην πράξη η ανόπτηση πραγματοποιείται σε έναν επιμήκη κλίβανο, με μία προκαθορισμένη μεταβολή θερμοκρασίας.[4]

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθεί η ανόπτηση εξαρτάται από την σύσταση του γυαλιού, το σχήμα του, τις διαστάσεις του και την επικείμενη χρήση των αντικειμένων που υπόκεινται σε ανόπτηση. Για αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητο να καθορίσουμε την θερμοκρασία στην οποία το γυαλί θα θερμανθεί, την χρονική διάρκεια που θα διατηρηθεί η θερμοκρασία αυτή και το πως το γυαλί θα ψυχθεί για κάθε τύπο γυαλιού που υπόκειται ανόπτηση. Επιπλέον, υπάρχει ένα εύρος θερμοκρασιών μέσα στο οποίο πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή ώστε να επιτευχθεί μία ομοιογενής αλλαγή στην θερμοκρασία, καθώς συγκεκριμένες διαφοροποιήσεις θα έχουν ως αποτέλεσμα μία αντίστοιχη κατανομή τάσης στο τελικό προϊόν. Αυτό το εύρος θερμοκρασιών είναι γνωστό ως «εύρος ανόπτησης» (annealing range), και απαιτείται να καθορισθεί για κάθε τύπο γυαλιού ξεχωριστά ώστε να είναι επιτυχής η βραδεία ψύξη.[21]

Συνολικά η ψύξη ενός γυάλινου αντικειμένου αποτελείται από τα επόμενα στάδια :

- Θέρμανση του αντικειμένου, που έχει σχετικά ψυχθεί, σε μία υψηλή θερμοκρασία.
- II. Παραμονή στην θερμοκρασία αυτή για μία χρονική περίοδο κατάλληλη για την εξάλειψη των προσωρινών ή μόνιμων τάσεων μέσα στη μάζα του γυαλιού.

- III. Ψύξη σε χαμηλό ρυθμό, σε φάσμα θερμοκρασιών όπου το γυαλί έχει ιξώδες 10<sup>13</sup> έως 31,6·10<sup>13</sup> dPas για να αποφευχθεί ο σχηματισμός μονίμων τάσεων στη μάζα.
- IV. Ψύξη με γρήγορο ρυθμό μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, έτσι ώστε ο ρυθμός αυτός να εμποδίζει το σχηματισμό τάσεων στη γυάλινη μάζα.[1]

Παρ' όλα αυτά, οι τάσεις που υπάρχουν στο γυαλί μπορούν να διευθετηθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να προσδώσουν αυξημένη ισχύ στο γυαλί και αυτό μπορεί να επιτευχθεί τόσο με φυσικά όσο και με χημικά μέσα. Ένα παράδειγμα είναι η διαδικασία της θερμικής σκλήρυνσης (thermal toughening) που χρησιμοποιείται στην παραγωγή παρμπρίζ αυτοκινήτων.[21]

5. Διαδικασίες φινιρίσματος

Οι διαδικασίες φινιρίσματος περιλαμβάνουν τις διορθώσεις διαφόρων ατελειών στα αντικείμενα, τη δημιουργία αδιαφάνειας επάνω στην επιφάνεια, τη χάραξη διαφόρων διακοσμήσεων και σχημάτων, τη χρωματική διακόσμηση κ.λπ.[1] Είναι το τελευταίο στάδιο πριν το γυαλί διατεθεί στην αγορά.

# 3.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΓΥΑΛΙΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΚΟΠΙΕΣ

Η κατάταξη των γυαλιών γίνεται με διάφορα κριτήρια, όπως η σύσταση, υφή, ιδιότητες, εφαρμογές, μέθοδο σχηματισμού κ.λπ.. Από πλευράς σύστασης, το γυαλί κατατάσσεται στις παρακάτω κατηγορίες :

### 1. Γυαλί πυριτίου ή Χαλαζιακό γυαλί

Είναι το διαφανές γυαλί που αποτελείται από καθαρό διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) σε υαλώδη κατάσταση. Οι προσμίξεις που περιέχονται στο υλικό είναι της τάξης του 0,01% και αποτελούνται από οξείδια και υδροξείδια μετάλλων. Η τήξη του υλικού γίνεται στους 1726°C.[1] Το γυαλί αυτού του είδους, λοιπόν, είναι πολύ δύστηκτο και διαπερατό ακόμη και από τις υπεριώδεις ακτινοβολίες. [2]

Χρησιμοποιείται για την κατασκευή οπτικών επιστημονικών οργάνων (π.χ. φακών), μηχανημάτων στην βιομηχανία κλπ.[2]

# 2. Χρωματιστό γυαλί

Ο χρωματισμός του γυαλιού γίνεται με προσθήκη ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης στο γυάλινο τήγμα κατά το στάδιο της παραγωγής του.[2] Αναλυτική μνεία γίνεται στο τρίτο μέρος του θεωρητικού τμήματος της εργασίας.

### 3. Γυαλί που είναι διαλυτό στο νερό

Αποτελείται από οξείδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>O) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), σε αναλογία SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O που ποικίλλει από 2 έως 3,3 και αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα κατά βάρος SiO<sub>2</sub> από 66% έως 76%. Η διαλυτότητα του υλικού στο νερό οφείλεται στην αντικατάσταση των ιόντων νατρίου (Na<sup>+</sup>) του γυάλινου υλικού από ιόντα υδρογόνου (H<sup>+</sup>) του νερού.[1]

#### 4. Γυαλί φύλλων και δοχείων για την αποθήκευση διαφόρων υλικών

Αποτελείται από οξείδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>O), οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Η περιεκτικότητα κατά βάρος του SiO<sub>2</sub> ποικίλλει από 50% έως 85%, η περιεκτικότητα κατά βάρος του Na<sub>2</sub>O ποικίλλει από 15% έως 35% και η περιεκτικότητα κατά βάρος του CaO ποικίλλει από 0% σε 20%.[1]

#### 5. Κρυσταλλικό γυαλί (κρύσταλλο)

Περιλαμβάνει δύο τύπους γυαλιών :

Ο πρώτος τύπος αποτελείται από οξείδιο του καλίου (K<sub>2</sub>O), οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και ο δεύτερος τύπος αποτελείται από οξείδιο του καλίου (K<sub>2</sub>O), οξείδιο του μολύβδου (PbO) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>).[1]

Τα οξείδια του μολύβδου και του καλίου είναι χαρακτηριστικά υλικά του κρυσταλλικού γυαλιού, διότι προσδίδουν μία χαρακτηριστική εμφάνιση στη μάζα του γυαλιού που ταιριάζει με την εμφάνιση των ορυκτών κρυστάλλων, π.χ. των κρυστάλλων χαλαζία. Το γυαλί αυτό είναι υψηλής διαφάνειας, καθαρότητας, καθώς και στιλπνότητας.[1] Επίσης, έχει μεγάλη πυκνότητα και υψηλό δείκτη διάθλασης.[2]

Τα κυριότερα είδη κρυσταλλικών γυαλιών είναι τα γυαλιά Βοημίας, που περιέχουν K<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub> και τα γυαλιά Αγγλίας, που περιέχουν K<sub>2</sub>O, PbO, SiO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, κρυσταλλικό γυαλί θεωρείται το γυαλί που περιέχει περισσότερο από 24% κ.β. PbO και δείκτη διάθλασης μεγαλύτερο από 1,545.[1]

Τα κρυσταλλικά γυαλιά είναι κατάλληλα για την κατασκευή διακοσμητικών αντικειμένων με χάραξη και εκλεκτών πιατικών.[2]

#### 6. Γυαλί με αντοχή στην θερμότητα – Βοριοπυριτικό γυαλί (Pyrex, Kimax)

Αποτελείται από οξείδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>O), οξείδιο του βορίου (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Το είδος αυτό είναι ανθεκτικό στη θερμότητα και διαθέτει σχετικά χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, μικρότερο από  $5.10^{-6}$  grad<sup>-1</sup>.[1] Χρησιμοποιείται για την κατασκευή μαγειρικών και χημικών σκευών.[2]

Τα κυριότερα είδη γυαλιών αυτού του τύπου περιλαμβάνουν :

- i. Το γυαλί Βοημίας τύπου KS, με σύσταση 75% κ.β. SiO<sub>2</sub>, 9,8% κ.β. Na<sub>2</sub>O και 3,9% κ.β. K<sub>2</sub>O, χωρίς B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με συντελεστή θερμικής διαστολής  $8,7.10^{-6}$  grad<sup>-1</sup>.
- ii. Το γυαλί Jena τύπου G20, που περιέχει 75% κ.β. SiO<sub>2</sub> και 8%  $B_2O_3$  με συντελεστή θερμικής διαστολής 4,9.10<sup>-6</sup> grad<sup>-1</sup>.[1]

#### 7. Αλουμινοπυριτικό γυαλί

Περιέχει SiO<sub>2</sub> περίπου 70% και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> περίπου 10% (αντί για CaO). Έχει ακόμη υψηλότερη θερμική αντοχή από το βοριοπυριτικό γυαλί. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή

λεπτών φιλμ στις εστίες φούρνων οικιακής χρήσης και στην κατασκευή του fiberglass (π.χ. στα μικρά σκάφη).[2]

Μία άλλη κατηγοριοποίηση δίνεται παρακάτω:

### Το μαλακό και το σκληρό γυαλί

Μαλακό γυαλί (soft glass) χαρακτηρίζεται το γυαλί το οποίο μαλακώνει ή τήκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και το οποίο δεν έχει μεγάλη ανοχή στο θερμικό σοκ (απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας). Στην κατηγορία αυτή ανήκει το κοινό γυαλί (γυαλί σόδας – ασβεστόλιθου) και το κρύσταλλο (γυαλί μολύβδου-αλκαλίων).

Σκληρό γυαλί (hard glass) χαρακτηρίζεται το γυαλί το οποίο έχει μεγάλη αντοχή στις θερμικές καταπονήσεις, π.χ. στο θερμικό σοκ (απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα βοριοπυριτικά, τα αλουμινοπυριτικά και τα χαλαζιακά γυαλιά.[2]

Άλλα είδη γυαλιών με επίσης μεγάλη κλίμακα χρησιμότητας αναφέρονται ως εξής :

Γυαλί Ασφαλείας

Κατασκευάζεται συνήθως με συγκόλληση δύο όμοιων φύλλων γυαλιού, με την βοήθεια ενός λεπτού αλλά ανθεκτικού φύλλου διαφανούς πλαστικού, σε μορφή σάντουιτς. Σε περίπτωση ισχυρής πρόσκρουσης, τα θραύσματα από το σπασμένο γυαλί δεν διασκορπίζονται, αλλά συγκρατούνται από το πλαστικό φύλλο. Το είδος αυτό του γυαλιού βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή των παρμπρίζ των αυτοκινήτων.[2]

Ίνες γυαλιού

Με την μορφή ινών το γυαλί αποτελεί άριστο μέσο για θερμικές μονώσεις, με το εμπορικό όνομα υαλοβάμβακας, που βρίσκει πολλές εφαρμογές στην οικοδομική και στην βιομηχανία ενδυμάτων (π.χ. κατασκευή μπουφάν). Επίσης, οι ίνες γυαλιού σε συνδυασμό με πολυμερή δημιουργούν το fiberglass το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα για την κατασκευή μικρών σκαφών, μερών αυτοκινήτων, δομικών υλικών κλπ.[2]

Οπτικές ίνες

Οι οπτικές ίνες είναι σύνθετα υλικά τα οποία κατασκευάζονται συνήθως με εισαγωγή μίας ράβδου από χαλαζιακό γυαλί, σε ένα σωλήνα επίσης από χαλαζιακό γυαλί. Στο σωλήνα, ωστόσο, έχει προστεθεί μικρή ποσότητα προσμίζεων (π.χ. οξειδίων του γερμανίου), ώστε να έχει μικρότερο δείκτη διάθλασης από την ράβδο. Το σύστημα σωλήνα-ράβδου με θέρμανση και τράβηγμα διαμορφώνεται σε λεπτές ίνες με διάμετρο περίπου 0,1mm. Οι γυάλινες οπτικές ίνες έχουν επιφέρει επανάσταση στον τομέα των τηλεπικοινωνιών. Πληροφορίες οι οποίες για να μεταφερθούν απαιτούσαν εκατοντάδες μέτρα συμβατικών καλωδίων με χαλκό, τώρα μπορούν να μεταφερθούν μόνο με μία υψηλής ποιότητας ίνα πυριτίου. Για παράδειγμα, μία οπτική ίνα στο μέγεθος μίας τρίχας μπορεί να μεταδώσει χιλιάδες φωνητικά μηνύματα σε σχέση με λιγότερα από 50 που μπορεί να μεταδώσει ίδιου μεγέθους σύρμα χαλκού. Η αρχή λειτουργίας των οπτικών ινών βασίζεται στις διαδοχικές ανακλάσεις που υφίσταται το φως που παγιδεύεται σε μία οπτική ίνα. Έτσι, τα φωτόνια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, αντικαθιστούν τα ηλεκτρόνια ως φορείς για την διάδοση της πληροφορίας. Επίσης, αν το ένα άκρο της οπτικής ίνας βρεθεί σε επαφή (ή κοντά) σε ένα αντικείμενο, τότε η εικόνα του θα

εμφανιστεί στο άλλο άκρο της ίνας. Η ιδιότητα αυτή βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή των ιατρικών ενδοσκοπίων.[2]

Κεραμικά γυαλιά

Τα κεραμικά γυαλιά είναι πολυκρυσταλλικά γυαλιά, τα οποία έχουν πολλαπλάσια μηχανική αντοχή από το γυαλί και σκληρότητα περίπου ίση με τον χάλυβα. Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα υαλοκεραμικών είναι το 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> και το Li<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4SiO<sub>2</sub>. Τα κεραμικά γυαλιά παρασκευάζονται με προσθήκη στο κεραμικό υλικό πυρήνων κρυστάλλωσης (nucleating agent), π.χ. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> κλπ. Και το μίγμα υφίσταται κατάλληλη θερμική διεργασία για την ανάπτυξη κρυστάλλων. Τα κεραμικά γυαλιά είναι μη πορώδη και έχουν εξαιρετική ανθεκτικότητα στο θερμικό σοκ. Βρίσκουν εφαρμογές στην κατασκευή εστιών κουζίνας, καταλυτικών μετατροπέων αυτοκινήτων, στην προσθετική δυντιών κλπ.[2]

# 3.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΥΑΛΙΟΥ

Τα κρυσταλλικά υλικά έχουν καθορισμένη δομή, ενώ τα άμορφα όχι. Όταν το γυαλί είναι θερμό, είναι καλός αγωγός, είναι πλαστικό και επεξεργάζεται εύκολα. Σε τέτοια κατάσταση, το γυαλί μπορεί να εξαερωθεί, να χυτευτεί, να υποστεί εφελκυσμό, να συμπιεστεί και να συγκολληθεί από μόνο του.[1]

Όταν το γυαλί είναι ψυχρό και διαυγές και διαφανές ή αδιαφανές. Είναι εύθραυστο, σπάει με χαρακτηριστικό ήχο, όπως το σπάσιμο των οστρακοειδών και υπόκειται σε θραύση κάτω από απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας και πίεσης.

Όταν μελετώνται οι φυσικές ιδιότητες ενός οποιοδήποτε γυαλιού, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, η θερμική του κατεργασία. Δηλαδή, το γυαλί, που ψύχεται απότομα, έχει δομή, που αντιστοιχεί στην κατασκευή του.[3]

Οι φυσικές ιδιότητες του γυαλιού αναφέρονται παρακάτω :

> Ιξώδες

Το γυαλί θεωρείται, γενικά, ως ένα άκαμπτο υλικό. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται κυρίως για κατασκευή υαλοπινάκων, δοχείων κτλ. Παρόλο που είναι άκαμπτο σε χαμηλές θερμοκρασίες, γίνεται πλαστικό σε υψηλές (περίπου 900°C). Ως εύπλαστο υγρό, μπορεί να κατεργαστεί με διαφορετικούς τρόπους, για να μορφοποιηθεί.[1]

Τα γυαλιά είναι περισσότερο ρευστά, από άλλα συνήθη υγρά και ένα χαρακτηριστικό του ιξώδους τους είναι η μεγάλη έκταση των τιμών, που μπορεί να έχει εξαιτίας της σύνθεσης του γυαλιού και της θερμοκρασίας, στην οποία το ιξώδες μετράται. Στην βιβλιογραφία, το γυαλί αναφέρεται με ιξώδες 40-100 Nt\*sec\*m<sup>-2</sup> (1 Nt\*sec\*m<sup>-2</sup> = 10 poise).[3]

Ρευστότητα του γυαλιού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Η διαδικασία στερεοποίησης, δηλαδή σταδιακής ψύξης του γυαλιού, για απελευθέρωση των τάσεων, είναι πράγματι ένα παράδειγμα βραδείας πλαστικής ροής του γυαλιού, όταν το ιξώδες του κυμαίνεται μεταξύ 10<sup>11</sup>-10<sup>13</sup> Nt\*sec\*m<sup>-2</sup>. Από το γεγονός, ότι το ιξώδες αλλάζει συνεχώς, με την μείωση της θερμοκρασίας, συνεχίζοντας και στο σημείο τήξης, κάτι που παρατηρείται στα κρυσταλλικά στερεά, συνάγεται το συμπέρασμα ότι και το

ψυχρό γυαλί θα πρέπει να παρουσιάζει σταδιακή ρευστότητα, όταν εκτίθεται, για μακρές χρονικές περιόδους.[3]

# Καταπονήσεις από ψύξη (frozen strains)

Όταν ένα πρόσφατα κατασκευασμένο φύλλο γυαλιού (τζάμι) ψύχεται απότομα, η εξωτερική επιφάνεια σκληραίνει αρκετά, πριν η εσωτερική του ψυχθεί και συσταλεί. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του τζαμιού, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά του βαθμού ψύξης μεταξύ των δύο επιφανειών. Η εσωτερική συστολή συμπιέζει τις επιφάνειες και το εσωτερικό με εφελκυσμό, με αποτέλεσμα να προκύπτει μια σταθερή κατάσταση. Επομένως, αν το γυαλί ψύχεται σταδιακά κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες στερεοποίησης, θα αναπτυχθούν εσωτερικές καταπονήσεις, που μπορούν, να προκαλέσουν απότομα σπάσιμο του γυαλιού. (Lille 1936, Hall και Leaver 1961).

Θερμική διαστολή

Τα περισσότερα γυαλιά διαστέλλονται όταν θερμαίνονται και συστέλλονται όταν ψύχονται. Για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, η μεταβολή του όγκου, που ορίζεται, ως συντελεστής κυβικής διαστολής (CVE), είναι κανονική. Όμως, για πρακτικούς λόγους χρησιμοποιείται ο συντελεστής γραμμικής διαστολής, δηλαδή η αύξηση του μήκους του υλικού ανά μονάδα μήκους, όταν αυξάνει η θερμοκρασία κατά 1°C. Οι τιμές των συντελεστών γραμμικής διαστολής των γυαλιών είναι της τάξης από 5,0 μέχρι 10\*10<sup>-6</sup> grad<sup>-1</sup>. Η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής ενός συγκεκριμένου γυαλιού μπορεί να μετρηθεί με διάφορες τεχνικές ή να υπολογιστεί από την χημική του σύνθεση.[1]

Οπτικές ιδιότητες

Το κοινό γυαλί επιτρέπει τη διάδοση μήκους κύματος του ορατού φωτός διαμέσου του υλικού, καθώς επίσης την διάδοση του μήκους κύματος της υπεριώδους και υπέρυθρης ακτινοβολίας, δηλαδή είναι διαφανές. Το γυαλί είναι αδιαφανές στο υπεριώδες και στο υπέρυθρο, όταν οι συχνότητες των ακτινοβολιών, που προσπίπτουν σε αυτό βρίσκονται σε συντονισμό με τις συχνότητες των μοριακών ταλαντώσεων στη μάζα του γυαλιού, οπότε και απορροφούνται από το γυαλί.

Η παρουσία στο γυαλί προσμίξεων, όπως μικρές ποσότητες οξειδίου του σιδήρου, μπορεί να προκαλέσουν επίσης, απορρόφηση των μηκών κύματος στο ορατό, έτσι ώστε το γυαλί να φαίνεται με κάποια απόχρωση ή σχεδόν αδιαφανές. Το γυαλί θεωρείται διαφανές ακόμα και όταν είναι χρωματισμένο.[3]

# > Πυκνότητα

Η πυκνότητα, δηλαδή η μάζα ανά μονάδα όγκου των γυαλιών, η οποία μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 2400-5900 kg/m<sup>3</sup>, εξαρτάται από την σύσταση τους.

# > Σκληρότητα

Η ιδιότητα της σκληρότητας δε μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, επειδή εξαρτάται από μερικές άλλες ιδιότητες ανάλογα με την φύση του υλικού, που εξετάζεται. Η κλίμακα σκληρότητας Mohs βασίζεται στο γεγονός ότι κάθε ορυκτό στη λίστα είναι λιγότερο σκληρό, δηλαδή χαράσσεται ευκολότερα, απ' όλα τα προηγούμενα του στην κλίμακα. Τα

γυαλιά ανάλογα με την σύνθεση τους καταλαμβάνουν θέσεις μεταξύ 4,5 και 6,5 της κλίμακας Mohs.[3]

# > Ευθραυστότητα

Το γυαλί δεν παρουσιάζει ελαστικότητα και απορροφά ενέργεια, όταν δονείται. Με την ελαφρά κρούση μίας γυάλινης επιφάνειας, τα τοιχώματα της πάλλονται παράγοντας ήχους. Οι παλμικές δονήσεις αποσβένονται, επειδή έχουμε απορρόφηση ενέργειας, κατά την μεταπήδηση των ιόντων καλίου από ένα διάστημα του δικτύου σε ένα άλλο, παράγοντας τριβή λόγω εσωτερικών κρούσεων. Το γυαλί θραύεται εύκολα λόγω της παρουσίας επιφανειακών ατελειών που οδηγεί στην συγκέντρωση όλων των εφαρμοζόμενων πιέσεων στα ενεργά κέντρα του υλικού.[3]

Κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

Το γυαλί είναι ένα τρισδιάστατο πλέγμα από τετραεδρικές μονάδες SiO<sub>4</sub> μεταξύ των οποίων υπάρχουν ιόντα Na<sup>+</sup> και Ca<sup>2+</sup>. Το πλέγμα έχει άμορφη και τυχαία διάταξη. Επειδή μάλιστα η άμορφη διάταξη χαρακτηρίζει την υγρή κατάσταση, γι' αυτό το γυαλί θεωρείται ως ένα υγρό σε στερεοποιημένη μορφή. Λόγω της δομής αυτής, το γυαλί είναι εύθραυστο στη θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, είναι διαφανές και κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Είναι χημικά αδρανές υλικό, καθώς δεν προσβάλλεται από τα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια (οξέα, βάσεις, διαλύτες). Κατ' εξαίρεση το γυαλί προσβάλλεται από υδροφθόριο, το φωσφορικό οξύ και τα πυκνά αλκάλια.[2]

Οι παραπάνω ιδιότητες κάνουν το γυαλί ένα αναντικατάστατο υλικό για την κατασκευή μηχανημάτων και οργάνων χημικής βιομηχανίας.

Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από  $800^{\circ}$ C, τα πλέγματα SiO<sub>2</sub> ολισθαίνουν το ένα πάνω στο άλλο και το γυαλί γίνεται παχύρρευστο, ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται ολοένα και πιο αραιό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες μπορεί να «τραβηχτεί» και να μετατραπεί σε τριχοειδή σωλήνα.[2]

Ωστόσο, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι οι μηχανικές, οι θερμικές και οι χημικές ιδιότητες του γυαλιού εξαρτώνται από το είδος (σύσταση) του γυαλιού.

# 3.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ ΓΥΑΛΙΟΥ

Οι παράγοντες φθοράς χωρίζονται σε ενδογενείς και εξωγενείς.

# 3.6.1 Ενδογενείς Παράγοντες Φθοράς

Οι ενδογενείς παράγοντες που προκαλούν φθορά στο γυαλί είναι :

# 3.6.1.1 Η σύσταση του γυαλιού.

Η σύσταση του γυαλιού καθορίζει τις ιδιότητες του, καθώς και την αντοχή του στην διάβρωση. Η χημική σύσταση ποικίλει ανάλογα με τις πρώτες ύλες και το τεχνολογικό επίπεδο, οπότε παράγονται διαφορετικοί τύποι γυαλιών. Τα γυαλιά δύο συστατικών (πυριτίου-αλκαλίου) θεωρούνται του εμπορίου και δεν τυγχάνουν περαιτέρω μελέτης. Τα γυαλιά που συνήθως μελετώνται είναι τριών τουλάχιστον συστατικών (πυριτίου-ασβεστίουαλκαλίου).[1] Τα πιο σημαντικά συστήματα περιλαμβάνουν γυαλιά που περιέχουν SiO<sub>2</sub> ή  $B_2O_3$ , δηλαδή βοριοπυριτικά γυαλιά, πυριτικά γυαλιά, αλουμινοπυριτικά γυαλιά, αλουμινοβορικά γυαλιά κτλ.[53]

#### 3.6.1.2 Υλικά που σχηματίζουν το δίκτυο του γυάλινου υλικού.

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) αποτελεί τη βάση του γυαλιού, σαν σχηματιστής δικτύου. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του SiO<sub>2</sub>, τόσο πιο σταθερό είναι το γυαλί και τόσο μικρότερη είναι η έκπλυση των αλκαλίων.

Όταν το ποσοστό του διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) ενός γυαλιού, είναι μικρότερο από 66,7% moles, τότε το γυαλί παρουσιάζει μία αυξημένη προδιάθεση στη διάβρωση είτε με την έκπλυση στοιχείων είτε με το σχηματισμό κρούστας στην επιφάνειά του. Το παραπάνω ποσοστό είναι οριακό, γιατί σε αυτό το σημείο κάθε άτομο πυριτίου συνοδεύεται από ένα τροποποιητή (Ca,Na κ.λπ.) σαν δεύτερο γειτονικό υποκαταστάτη.

Η δομή ενός πυριτικού γυαλιού χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ομάδων Si-O-, που διευκολύνουν τις ανταλλαγές ιόντων μεταξύ ενός διαβρωτικού διαλύματος και του γυαλιού. Πάνω από το ποσοστό των 66,7% moles οι ομάδες Si-O- απομονώνονται από τις ομάδες Si-O-Si, οι οποίες εμποδίζουν την κίνηση των ιόντων που παίρνουν μέρος στην έκπλυση. Στην περίπτωση που το ποσοστό του SiO<sub>2</sub> είναι μικρότερο του 62% moles είναι δυνατή η εμφάνιση κρούστας, ενώ όταν το ποσοστό αυτό έχει τιμές μεταξύ 57-63% moles, είναι δυνατή η εμφάνιση βελονισμών (Newton, Davison 1989).[23]

#### 3.6.1.3 Υλικά που τροποποιούν το δίκτυο του γυάλινου κόσμου-Ευκτητικά

Η προσθήκη αλκαλίων στο γυαλί 2 συστατικών, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου τήξεως του τήγματος του γυαλιού.

Όταν ένα αλκαλικό μεταλλοκατιόν προστίθεται στη μάζα του γυαλιού δεσμεύει μία από τις δύο μονάδες συγγένειας των ατόμων οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό σπάνε οι δεσμοί Si-O-Si και περιορίζεται η ανάπτυξη της τρισδιάστατης δομής (A. West, 1982).

Όσο αυξάνει ο λόγος του αλκαλίου που περιέχεται στη μάζα του γυαλιού προς το διοξείδιο του πυριτίου, τόσο μειώνεται η σταθερότητα του γυαλιού.

Ο σχηματισμός ενός πλούσιου σε SiO<sub>2</sub> επιφανειακού στρώματος, σαν αποτέλεσμα της διάβρωσης του γυαλιού από το νερό, εξαρτάται από το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στη σύστασή του, όταν το ποσοστό του αλκαλίου είναι μικρότερο του 10%. Αποτελέσματα μελετών έδειξαν, ότι ανάλογα με το αλκάλι που βρίσκεται στη μάζα του γυαλιού, παρατηρείται μείωση της σταθερότητας της, με βάση την ακόλουθη σειρά: λίθιο, νάτριο, κάλιο, ρουβίδιο και καίσιο, όπου τα δύο τελευταία στοιχεία θεωρούνται όμοια.

Όταν ένα δεύτερο αλκάλι προστεθεί στη μάζα του γυαλιού παρατηρείται μία αύξηση της σταθερότητας του και το φαινόμενο ονομάζεται επίδραση του μεικτού αλκαλίου (mixed alkali effect). Το φαινόμενο του μεικτού αλκαλίου γίνεται αντιληπτό σε πειραματικές εργαστηριακές συνθήκες όταν συμβαίνουν γρήγορες ιοντοεναλλαγές, όχι όμως όταν οι ιοντοεναλλαγές αυτές γίνονται σε μεγάλα χρονικά διαστήματα.. [1]

Oi Hench και Clark(1987) έδειξαν πως, όταν τα ιόντα των νατρίου και καλίου (Na<sup>+</sup> και K<sup>+</sup>) είναι παρόντα σε ένα γυαλί σε ποσοστό 3% moles K<sub>2</sub>O και 12% moles Na<sub>2</sub>O, τότε το γυαλί αυτό έχει τη διπλάσια αντοχή από ένα γυαλί ποσοστού Na<sub>2</sub>O 15% moles.[3]

#### 3.6.1.4 Υλικά που σταθεροποιούν το δίκτυο του γυάλινου κόσμου

Η προσθήκη δισθενών τροποποιητών δικτύου έχει τα αντίθετα αποτελέσματα από αυτά των μονοσθενών. Έτσι, η προσθήκη οξειδίων των αλκαλικών γαίων και ειδικά του ασβεστίου (CaO) αυξάνει την σταθερότητα ενός γυαλιού.[1]

Η αύξηση της σταθερότητας οφείλεται στην παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου που ευνοεί την δέσμευση των ελεύθερων οξυγόνων στο δίκτυο Si-O-Si. Θα αναμενόταν ότι η αντικατάσταση ενός ιόντος ασβεστίου (Ca<sup>2+</sup>) με δύο πρωτόνια (H<sup>+</sup>) θα είχε τα ίδια αποτελέσματα με αυτά της αντικατάστασης δύο ιόντων καλίου (K<sup>+</sup>) του δικτύου ενός γυαλιού, αλλά στην δεύτερη περίπτωση σχηματίζεται ένα περισσότερο πορώδες επιφανειακό στρώμα (Newton, Davison 1989).[23]

Η προσθήκη του οξειδίου του ασβεστίου δεν ήταν πάντα εσκεμμένη, αλλά η παρουσία του οφειλόταν σε προσμίξεις της άμμου.[23] Η επιθυμητή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου στη μάζα του γυαλιού μπορεί να φτάσει μέχρι 10%. Μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα, όπως μείωση της σταθερότητας και τάση για σχηματισμό κρούστας (Newton 1985).[1]

Τα γυαλιά που έχουν ποσοστό CaO μεγαλύτερο ή μικρότερο από το επιθυμητό, παρουσιάζουν παχύτερα στρώματα ιοντοεναλλαγής. Όταν το πάχος των στρωμάτων είναι σχετικά μεγάλο, οι τάσεις που δημιουργούνται, εξαναγκάζουν τα στρώματα να σπάσουν και να απολεπιστούν.

Χαρακτηριστικά επίσης, είναι τα γυαλιά που περιέχουν μικρές ποσότητες CaO στη μάζα τους, δηλαδή λιγότερό από 5% moles, τα οποία έχουν την τάση να παρουσιάζουν εφίδρωση (sweating) ή μικρορηγμάτωση (crizzling). Γυαλιά τέτοιου τύπου, που περιέχουν κάλιο στη μάζα τους αντί για νάτριο, εμφανίζουν έντονη τάση για διάβρωση.[1]

Παρ' όλα αυτά, η επίδραση του CaO στην σταθερότητα του γυαλιού δεν είναι ακόμη γνωστή. Ο Cable έδειξε ότι τα γυαλιά, που περιέχουν 20% CaO μπορεί να έχουν καλή σταθερότητα, αρκεί η περιεκτικότητα νατρίου (σόδας), να είναι μικρή (μικρότερη από 5%).[3]

#### 3.6.1.5 Άλλοι τροποποιητές του δικτύου του γυάλινου υλικού

Η παρουσία τριοξειδίου του αργιλίου  $(Al_2O_3)$  ή πεντοξειδίου του φωσφόρου  $(P_2O_5)$  στο γυαλί επιφέρει σημαντική αύξηση της αντοχής του. Τα πολυσθενή αυτά ιόντα έχουν την δυνατότητα να ακινητοποιούν τα αλκαλικά ιόντα, έτσι ώστε αυτά να μη μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο δίκτυο του γυαλιού. Ένα ποσοστό 2-5% moles  $Al_2O_3$  έχει πολύ καλά αποτελέσματα.

Οι Das και Douglas (1967), έδειξαν ότι ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το τιτάνιο και το ζιρκόνιο βελτιώνουν την αντοχή του γυαλιού.[23]

#### 3.6.1.6 Μεταλλικά οξείδια που παρέχουν χρώση

Τα χρωματιστά γυαλιά παράγονται με σκόπιμη προσθήκη μικρών ποσοτήτων μεταλλικών οξειδίων στη μάζα του γυαλιού ή μη εσκεμμένα από προσμίξεις άμμου. Σε μερικές περιπτώσεις, τα μέσα, που χρησιμοποιούνται, για να δώσουν την απαιτούμενη σταθερότητα στο γυαλί, προσδίδουν συγκεκριμένο χρωματιστό γυαλί.[3]

Οι Paul και Vouseffi (1978) έδειξαν ότι ο βαθμός οξείδωσης του σιδήρου στο γυαλί είναι δυνατό να επιδράσει στην σταθερότητα, οπότε και στο χρώμα του γυαλιού. Ένα πράσινο γυαλί που περιέχει οξείδιο του σιδήρου (FeO) μπορεί να γίνει πιο σταθερό με οξείδωση του FeO προς τριοξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), το οποίο παρέχει ένα κίτρινό γυαλί, του αλλάζει δηλαδή χρώμα.

Τα οξειδωμένα γυαλιά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην επίδραση των οξέων (Newton, Davison 1989).[23]

#### 3.6.1.7 Τεχνική Μορφοποίησης

Οι φυσικές ιδιότητες ενός γυαλιού εξαρτώνται από την θερμική του κατεργασία. Ο μη ελεγχόμενος σχηματισμός κρυστάλλων στη μάζα ενός γυαλιού κατά την τήξη του, δηλαδή την αφυάλωση, τη μορφοποίηση του ή τις δευτερεύουσες διαδικασίες, επιδρά στις οπτικές ιδιότητες, στη μηχανική αντοχή και μερικές φορές στη χημική σταθερότητα του γυαλιού. Το φαινόμενο της αφυάλωσης σχετίζεται κυρίως με αρχαία γυαλιά.[23]

Ένα άλλο φαινόμενο που έχει άμεση επίδραση στη σταθερότητα του γυαλιού, είναι ο διαχωρισμός φάσης και οφείλεται στον τρόπο κατασκευής του γυαλιού. Διαπιστώνεται ότι παρά την βασικά ομογενή φύση των γυαλιών, μπορεί να υπάρχουν μικροσκοπικές περιοχές σε διάμετρο ίσως των 100 nm (0,1μm), όπου το γυαλί δεν είναι ομογενές και εμφανίζει μία φάση διαχωρισμού. Οι περιοχές που διαχωρίστηκαν, έχουν διαφορετική χημική σύσταση από το υπόλοιπο γυαλί, που θεωρείται συνεχής φάση (Uhlmann και Kolbeck 1976, Goodman 1987). Γίνεται αντιληπτό, ότι η φάση διαχωρισμού παρατηρείται σε πολλά γυαλιά παλαιάς εποχής, ειδικά όταν είναι παρόν το οξείδιο μαγνησίου. Αυτό μπορεί να έχει έντονη επίδραση στις ιδιότητες των γυαλιών, ιδιαίτερα στην σκληρότητα τους, γιατί η φάση διαχωρισμού μπορεί να είναι περισσότερο ή λιγότερο σκληρή από τη συνεχή φάση.[1]

Ακόμη, την σταθερότητα του γυαλιού είναι δυνατόν να επηρεάσουν προσμίξεις ή παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα, που δημιουργούν ανομοιογένεια στη μάζα του γυαλιού.

#### 3.6.2 Εξωγενείς Παράγοντες Φθοράς

Οι εξωγενείς παράγοντες φθοράς του γυαλιού διακρίνονται σε χημικούς, βιολογικούς και μηχανικούς και παρουσιάζονται ενδελεχώς παρακάτω.

#### 3.6.2.1 Χημικοί παράγοντες

Η αντοχή στην χημική διάβρωση του γυαλιού εκφράζει την συμπεριφορά της επιφάνειας του γυαλιού στις χημικές προσβολές οποιασδήποτε φύσεως, συμπεριλαμβανομένης και αυτής που προκαλείται από τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την επιφανειακή διάβρωση, γνωστής και ως «weathering». [29-30]

Η υψηλή αντοχή του γυαλιού στη χημική διάβρωση, που είναι τυπικό γνώρισμα του γυαλιού, αντιπροσωπεύει μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που το καθιστούν το καταλληλότερο υλικό σε πολλές εφαρμογές, όπως στους υαλοπίνακες, στις φιάλες για ποτά και τρόφιμα, σε συσκευές για την χημική βιομηχανία και για όλα τα είδη των φιαλών στην βιομηχανία φαρμάκων.[31]

Σε γενικές γραμμές στις συνήθεις θερμοκρασίες το γυαλί αντέχει καλά σχεδόν σε όλα τα χημικά προϊόντα. Αυτό δε σημαίνει ότι το γυαλί δεν προσβάλλεται, αλλά ότι οι ταχύτητες των αντιδράσεων είναι πολύ χαμηλές και συχνά φθίνουσες με το χρόνο. Από τα πιο κοινά αντιδραστήρια, το μόνο που προσβάλλει γρήγορα τα πυριτικά γυαλιά είναι το υδροφθορικό οξύ που αντιδρά κατευθείαν στο πλέγμα του πυριτίου δημιουργώντας SiF<sub>4</sub> αέριο ή φθοριοπυριτικό οξύ (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), ένα οξύ ισχυρά ιονιζόμενο στο νερό.[32]

Η δυνατότητα παραγωγής γυαλιών διαφόρων συστάσεων προσφέρει πολλές εναλλακτικές λύσεις που μπορούν να παράγουν γυαλί που αντέχει ακόμα και στην προσβολή από υδροφθορικό οξύ.

#### 1) Όξινη προσβολή

Τα γυαλιά είναι κατασκευασμένα από ένα πλέγμα Si-O του οποίου τα διάκενα είναι κατειλημμένα από ιόντα-τροποποιητές του ίδιου πλέγματος, όπως π.χ.  $Na^+$  και  $Ca^{2+}$  στο γυαλί νατρίου-ασβεστίου.[33]

Τα όξινα διαλύματα χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ιόντων  $H^+/H_3O^+$ . Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των ιόντων και του πλέγματος δεν είναι σπουδαίες, για αυτό οι παραχωρήσεις πυριτίου και αργιλίου είναι αμελητέες εάν συγκριθούν με αυτές των αλκαλικών μετάλλων που είναι πιο ελεύθερα να αποδομήσουν. Βέβαια, αυτό ισχύει μόνο μέχρι pH=7.

Οι τροποποιητές του πλέγματος, έχοντας μία ελευθερία κίνησης, μπορούν να μετακομίσουν από το ένα κενό σε άλλο και κατά συνέπεια και στο διάλυμα που είναι σε επαφή. Σε αυτό βέβαια το φαινόμενο διάχυσης η συνθήκη της ηλεκτροουδετερότητας σε πολύ μικρό όγκο πρέπει να ικανοποιηθεί. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί στο εσωτερικό του γυαλιού με μετακίνηση των κατιόντων σε αντίθετη κατεύθυνση, ενώ στα σύνορα γυαλιού-διαλύματος το ιόν  $H^+$  μπορεί να αντικαταστήσει τον τροποποιητή του πλέγματος.

$$\equiv SiO-Na^{+} + H^{+} \rightarrow \equiv Si-OH + Na^{+}$$

Υπάρχει κατά συνέπεια μία ιοντική εναλλαγή κατά την οποία το γυαλί χάνει αλκαλικά ιόντα και η επιφάνεια εμπλουτίζεται σε πυρίτιο. Η ποσότητα των αλκαλικών ιόντων που πηγαίνουν στο διάλυμα κατά την όξινη προσβολή μεταβάλλεται με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Αυτό το φαινόμενο της διάχυσης συνοδεύεται από συγχρόνως από την μετακίνηση νερού από το διάλυμα προς το γυαλί.[4]

### 2) Αλκαλική προσβολή

Η προσβολή του γυαλιού από αλκαλικά διαλύματα καθορίζεται από έναν διαφορετικό μηχανισμό. Σε αυτήν την περίπτωση είναι το ιόν ΟΗ<sup>-</sup>, υδροξύλιο, που έχει κυρίαρχο ρόλο αντιδρώντας με το γυάλινο πλέγμα, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση :

$$\equiv Si \text{-}O\text{-}Si + OH^{-} \rightarrow \equiv Si \text{-}O^{-} + OH\text{-}Si \equiv$$

Με αυτόν τον τρόπο πιστοποιείται η θραύση των γεφυρών οξυγόνου, η οποία, εάν πραγματοποιηθεί σε εξαιρετικά ισχυρές συνθήκες, οδηγεί στην δημιουργία διαλυτών πυριτικών ανιόντων. Αυτό επιφέρει στην σταδιακή διαλυτοποίηση του γυαλιού, του οποίου η διαλυτότητα αυξάνει γραμμικά με το χρόνο και με την αύξηση του Ph του διαλύματος προσβολής. Δοκιμές που έγιναν σε γυαλιά νατρίου-ασβεστίου απέδειξαν ότι η ταχύτητα διάβρωσης για τιμές του PH σταθερές εξαρτάται από το είδος του υπάρχοντος κατιόντος στο αλκαλικό διάλυμα και μειώνεται με σειρά Ba-Sr-NH4-Na-Li-Ca.[4]

### 3) Η επίδραση του νερού

Η εργασία του W. A. Weyl το 1974 για την κατανόηση της χημικής δραστικότητας των γυάλινων επιφανειών σε σχέση με την δομή τους τον οδήγησε στην εξέλιξη της θεωρίας της διαλογής και επιτυχή εφαρμογή των εννοιών της πόλωσης και πολωσιμότητας σαν θεμελιώδεις έννοιες για την διαβροχή των επιφανειών από γυαλί. Η διαλογή των κατιόντων σημαίνει είτε την περιβολή τους από θετικά φορτισμένα ατομικά κέντρα είτε από ελεύθερα ηλεκτρόνια, ή με πολώσιμα ανιόντα τα οποία δρουν επί των ομάδων συντονισμού σχηματίζοντας έτσι κάτι σαν ένα ηλεκτροστατικό κλωβό Faraday. Εάν το θετικό φορτίο του ατόμου ή του άμεσου περιβάλλοντος του αυξηθεί, παρατηρείται ένα φαινόμενο "σύσφιξης" με αυξημένη έλξη μεταξύ του κεντρικού ατόμου και των γύρω ηλεκτρονίων. Το "ενισγυμένο" ηλεκτρονιακό νέφος είναι πολύ λιγότερο επηρεαζόμενο από εξωτερικούς παράγοντες. Αμφότερες οι διεργασίες, διαλογή και σύσφιξη, έχουν ιδιαίτερη σημασία για τις αλληλεπιδράσεις επί της επιφανείας ενός στερεού με τα γύρω διαλύματα (ή τήγματα) από τα οποία ανιόντα είναι προσκολλημένα σε ένα φορτισμένο κατιόν όπως πολλαπλά  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  ή  $B^{3+}$ . Η διαλογή κατευθύνει απλές αντιδράσεις επιφανείας, όπως η γήρανση των μονομερών διαλυμάτων πυριτίας, ή αντιδράσεις οξέος-βάσης, αλλά επίσης οξείδωση και αναγωγή, όπως στην αλληλεπίδραση των γυάλινων επιφανειών με αέρια όπως SO<sub>2</sub> και SO<sub>3</sub>, η κρυστάλλωση, και ούτω καθεξής. Έτσι, μια γυάλινη επιφάνεια είναι σε μια έντονη κατάσταση μη ισορροπίας, καθώς η διαταραγμένη ασύμμετρη δομή της είναι η πηγή για όλες τις αντιδράσεις στη στερεά κατάσταση της. Η ιδιαίτερη δομή του νερού και οι αλληλεπιδράσεις με διαλύματα HF, NH<sub>3</sub> και άλλα καθορίζονται από τις τάσεις διαλογής κατιόντων στις μεταξύ τους μετεπιβιβάσεις με τις γυάλινες επιφάνειες. [20]

Η σημασία της ανάπτυξης της θεωρίας διαλογής Weyl για γυάλινες επιφάνειες είναι πολύ σημαντική και έχει αποδειχθεί ότι είναι μια μεγάλη βασική αρχή της πολλαπλότητας που έχει στην εφαρμογή της, τόσο σε γενικές γραμμές στην πυριτική επιστήμη όσο και στην τεχνολογία του γυαλιού. Στο πεδίο της επιστήμης του γυαλιού το πρόβλημα της μείωσης της ελεύθερης ενέργειας της επιφάνειας έχει μεγάλη πρακτική σημασία στις σύγχρονες κατασκευές από γυαλί. Η στερεή γυάλινη επιφάνεια δρα ως ένα οξύ εάν περιέχει ανεπαρκή διαλογή από κατιόντα, και ως βάση αν περιέχει καλύτερη διαλογή από αυτά. Στις διαεπιφάνειες του οξικών / βασικών στερεών τα πρωτόνια (H<sup>+</sup>) κινούνται από το οξύ προς το βασικό τμήμα. Η μεταφορά πρωτονίου λαμβάνει χώρα μεταξύ των ηλεκτρονιακών νεφών των αντιδρώντων. Η διαλογή βελτιώνεται με τη μετατόπιση ηλεκτρονίων και την κατανομή των ανιόντων, ιδιαίτερα καλά σε τέτοια άμορφα στερεά, όπως το γυαλί, δηλαδή, με μια πιο αποτελεσματική προσαρμογή στις επιφάνειες. Μαζί με τον Ε. Ch. Marboe, o W. Weyl συζήτησε εκτενώς, για τη διευρυμένη βάση των θεωριών του, τις μηγανικές ιδιότητες των γυαλιών και την εξάρτησή τους από αλλαγές στις χημικές δυνάμεις των δεσμών, για να εξηγήσει τη δραστικότητα των γυάλινων επιφανειών επί της μηχανικής αντοχής. Σε αυτή την ομάδα των αντιδράσεων εντάσσεται επίσης η υδρόλυση. [20]

Η προσβολή του γυαλιού από το νερό είναι ενδιαμέσου τύπου μεταξύ των δύο μηχανισμών της όξινης και βασικής προσβολής.[4] Το νερό είναι ο σημαντικότερος παράγοντας φθοράς του γυαλιού. Αρχικά, η διάβρωση του γυαλιού από το νερό θεωρήθηκε σαν απλή ιοντοεναλλαγή μεταξύ των αλκαλίων του γυαλιού και των πρωτονίων (H<sup>+</sup>) του νερού. Ο Newton (1985) εξέτασε το ενδεχόμενο της τροποποίησης της θεωρίας της απλής

ανταλλαγής μεταξύ μονοσθενών ιόντων και την αντικατάσταση της με αυτή της εσωτερικής διάλυσης μορίων νερού. Η θεωρία αυτή επιτρέπει την αντίδραση των μονοσθενών κατιόντων με τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα, έτσι ώστε να παράγονται ιόντα υδροξυλίου, τα οποία απομακρύνονται από το γυαλί μαζί με τα αλκαλικά κατιόντα στο διάλυμα, επιτυγχάνοντας χημική δυναμική ισορροπία. Τα προηγούμενα μπορούν να περιγραφούν ως εξής :

 Αρχικά, ιόντα υδρογόνου του νερού αντικαθιστούν τα αλκάλια από το γυάλινο υλικό, τα οποία στη συνέχεια υπάρχουν σε μορφή ιόντων μέσα στο διάλυμα :

$$- \mathbf{I}_{Si} - \mathbf{A} + \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \leftrightarrow - \mathbf{I}_{Si} - \mathbf{O} \mathbf{H} + \mathbf{A}^{+} + \mathbf{O} \mathbf{H}^{-}$$
(1)

Όπου Α = αλκάλι (K, Na)

Ταυτόχρονα, τα μόρια του νερού απορροφούν το διοξείδιο του πυριτίου, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ελαφρύ πρήξιμο, που οφείλεται στην αύξηση του διαρθρωτικού όγκου.

 Τα ιόντα υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>) από το διάλυμα διασπούν τους σιλοξανικούς δεσμούς (Si-O), δημιουργώντας ομάδες σιλανόλης (Si-OH) και τον αντίστοιχο σχηματισμό ομάδων αγεφύρωτων οξυγόνων :

$$- \overline{.Si} - \overline{.Si} - \overline{.} + OH^{-} \leftrightarrow - \overline{.Si} - OH + - \overline{.Si} - O-$$
(2)

Αυτό συνεπάγεται σταδιακή καταστροφή του δικτύου του γυαλιού, η οποία αρχίζει στις επιφανειακές μικρές ατέλειες και τελικά οδηγεί σε λάκκους και κρατήρες.

 Τα αγεφύρωτα οξυγόνα αντιδρούν πάλι με νερό και σχηματίζουν ιόντα υδροξυλίων τα οποία επανατροφοδοτούν την αντίδραση (2):

$$-\text{``Si-O-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow -\text{``Si-OH-} + \text{OH}^-$$
(3)

Γενικά η διείσδυση πρωτονίων (H<sup>+</sup>) στο υλικό του γυαλιού είναι σχετικά απίθανη, διότι η ενέργεια ενυδάτωσης των H<sup>+</sup> σε H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> είναι πολύ μεγάλη, κατά απόλυτη τιμή, και αρνητική περίπου -367 Kcal/mol. Από μελέτες που έγιναν με υπέρυθρη φασματοσκοπία από τον Scholze (1975) διαπιστώθηκε η ύπαρξη μορίων νερού μέσα στην στοιβάδα διάχυσης και η αναλογία των εισερχόμενων πρωτονίων προς τα μόρια του νερού βρέθηκε να αλλάζει με τη θερμοκρασία και τη φύση του ιόντος του αλκαλίου, ενώ είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα αλκαλίου στο γυαλί. Έτσι δεν διαπιστώθηκε καθαρά αν τα μόρια του νερού που βρέθηκαν στην στοιβάδα διάχυσης προήλθαν από το διάλυμα σαν H<sub>2</sub>O ή H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ή σχηματίστηκαν επί τόπου μέσα στην στοιβάδα διάχυσης από την αντίδραση :

- 
$$Si-OH + HO-Si - \leftrightarrow - Si-O-Si + H_2O$$

Η αντίδραση αυτή, που θα μπορούσε να χαρακτηρισθεί αντίδραση συμπύκνωσης του νερού, έχει διαπιστωθεί ότι συμβαίνει σε ενυδατωμένη επιφάνεια πυριτίου και μετατρέπει το διαλυτό πυριτικό οξύ σε αδιάλυτο διοξείδιο του πυριτίου.[1]

Από μελέτες που έγιναν από τους Douglas και Isard (1949) σε εμπορικό πυριτικό γυαλί με περιεκτικότητες σε SiO<sub>2</sub> 69,9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,3%, CaO 5,4%, MgO 3,6% και NaO 16,8% διαπιστώθηκε ότι το ποσό του νατρίου που απομακρύνθηκε από την επιφάνεια του γυαλιού, από την δράση αποσταγμένου νερού, είναι ανάλογο προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Από τις παρατηρήσεις αυτές διαπιστώθηκε επίσης ότι για τη διαδικασία αυτή καθοριστικό

ρόλο παίζουν η διάχυση του διαβρωτικού διαλύματος και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γυαλιού. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι κάτω από την θερμοκρασία που το γυαλί γίνεται εύπλαστο, τα άτομα στο πυριτικό υλικό είναι σε σταθερές θέσεις και τα άτομα του νατρίου μπορούν να μετακινηθούν από τις θέσεις τους σε γειτονικές αν αποκτήσουν μια ορισμένη ενέργεια.

Τέλος, η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το γυαλί μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις μετακινήσεις των ιόντων του νατρίου. Κατά την διάρκεια της διάχυσης των ιόντων του νατρίου προς την επιφάνεια του γυαλιού πρέπει να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού με την αντίθετη διάχυση άλλων ιόντων, το οποίο σημαίνει ότι σχηματίζεται μία διπλή στοιβάδα ιόντων στην επιφάνεια που παρεμποδίζει την συνεχιζόμενη απομάκρυνση των ιόντων νατρίου.[1] Το ποσό του νατρίου, που θα μπορούσε να απομακρυνθεί, πριν αυτή η διπλή στοιβάδα σταματήσει τη διαδικασία, βρέθηκε να είναι συνήθως 100 φορές μικρότερο από το ποσό του νατρίου, που πραγματικά έχει απομακρυνθεί.[3]

Ο Hlavac (1963, 1967) ανέπτυξε ένα μαθηματικό μοντέλο για την ταυτόχρονη απομάκρυνση νατρίου και πυριτίου. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν σχετικά με την διάβρωση του γυαλιού σε υδατικό διάλυμα δείχνουν ότι συνυπάρχουν δύο διαδικασίες :

- Ι. Ανταλλαγή των κατιόντων του γυαλιού από ιόντα οξωνίων (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) του υδατικού διαλύματος, με διάχυση που γίνεται μέσα από την ήδη σχηματισμένη στοιβάδα διάχυσης.
- II. Διάλυση της στοιβάδας διάχυσης ελεγχόμενη από την επιφανειακή τάση που επικρατεί. Η διαδικασία αυτή ελαττώνει το πάχος της στοιβάδας διάχυσης και επομένως αυξάνει την επίδραση της διαβρωτικής διαδικασίας a.

Ο Newton (1985) αναφέρει ότι επειδή τα προϊόντα είναι μικρότερα σε όγκο από τα ιόντα των αλκαλίων (σύμφωνα με τη θεωρία της απλής ιοντοεναλλαγής), η αντικατάσταση των ιόντων νατρίου (Na<sup>+</sup>), καλίου (K<sup>+</sup>) από ιόντα υδρογόνου (H<sup>+</sup>), έχει σαν αποτέλεσμα τη συρρίκνωση της επιφάνειας του γυαλιού και σε περιπτώσεις αφύγρανσης του γυαλιού, ενίσχυση του φαινομένου.

Επίσης, αποδείχτηκε, ότι στα πυριτικά γυαλιά η έκπλυση του αλκαλίου και του διοξειδίου του πυριτίου συμβαίνει ταυτόχρονα. Παρόλ' αυτά η έκπλυση του αλκαλίου γίνεται ευκολότερα από ότι η έκπλυση διοξειδίου του πυριτίου, οπότε και σχηματίζεται ένα επιφανειακό στρώμα το οποίο στη βιβλιογραφία αναφέρεται σαν στρώμα εκπλυμένο από αλκάλια (alkali deficient), εμπλουτισμένο σε διοξείδιο του πυριτίου (silica rich film), ενυδατωμένο γυαλί (hydrated glass), υδρογονωμένο γυαλί (hydrogen glass) και εκπλυμένο στρώμα (leached layer) (Newton, Davison 1989).[23]

Ο σχηματισμός του ενυδατωμένου αυτού στρώματος συνήθως επιβραδύνει το ρυθμό έκπλυσης των αλκαλίων εκείνων, που πρέπει να διαχυθούν μέσα από το στρώμα αυτό πριν περάσουν στο διάλυμα.

Το πάχος του ενυδατωμένου στρώματος και η συνοχή του εξαρτάται από τη σύσταση του γυαλιού. Για γυαλιά ίδιας σύστασης, το πάχος εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, όπως χρόνος, θερμοκρασία και pH διαβρωτικού διαλύματος (Paul, 1977).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό είναι οι ακόλουθοι :

- Το βάρος των κόκκων του γυαλιού που χρησιμοποιείται και η γυάλινη επιφάνεια που έχει εκτεθεί.
- 2. Η αναλογία του βάρους του γυαλιού προς το διαβρωτικό διάλυμα.
- 3. Η φύση του διαβρωτικού διαλύματος και η συχνότητα αντικατάστασης του.
- 4. Η θερμοκρασία της διαδικασίας διάβρωσης.

Ακολουθεί η επί μέρους εξέταση των διαφόρων παραγόντων, κατά σειρά σπουδαιότητας:

### i. Η επίδραση του pH του διαλύματος.

Κατά την επίδραση του νερού πάνω σε μία γυάλινη επιφάνεια συμβαίνουν αλλαγές στην επιφάνεια του γυαλιού, όπως ακριβώς και στο νερό, το οποίο μετατρέπεται σε ελαφρά όξινο ή αλκαλικό διάλυμα, κάτι που εξαρτάται από τα αλκάλια και από το διοξείδιο του πυριτίου που εκπλένονται από το γυαλί και από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το pH του διαλύματος εξαρτάται από την συγκέντρωση των αλκαλίων, καθώς επίσης και από την αναλογία οξειδίων των αλκαλίων προς το διοξείδιο του πυριτίου. Οι δυο αυτοί παράγοντες αλλάζουν με το πέρασμα του χρόνου και επομένως αλλάζει και το pH του διαλύματος.[1]

Το pH του περιβάλλοντος χώρου, με τον οποίο το γυαλί έρχεται σε επαφή είναι πολύ σημαντικό, για να κατανοηθεί πως το γυαλί επηρεάζεται, από τα περιβαλλοντικά φαινόμενα. Σε όξινο περιβάλλον (pH<7 ή 9), ανάλογα με την σύνθεση του γυαλιού), ο μηχανισμός έκπλυσης πραγματοποιείται. Αυτό σημαίνει, ότι τα κινητά ιόντα (mobile cations) (κυρίως αλκαλίων και αλκαλικών γαιών), που υπάρχουν στο γυαλί κινούνται από τη μήτρα του υλικού προς την επιφάνεια και τα ιόντα H<sup>+</sup> εισάγονται στο γυαλί. Στη συνέχεια, ένα λεπτό, εύθραυστο και ενυδατωμένο στρώμα σχηματίζεται στην επιφάνεια του γυαλιού. Όσο παχύτερη είναι η στρώση του στρώματος, τόσο περισσότερο προστατεύεται το υλικό από περαιτέρω έκπλυση.[24]

Όταν το pH αυξάνεται και παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 7 (pH>7), τότε το περιβάλλον είναι αλκαλικό και οι μηχανισμοί αλλάζουν, στρεφόμενοι προς δομική διάλυση.[52] Σε αυτήν την περίπτωση, η δομή του γυαλιού επηρεάζεται έντονα και απομακρύνονται κομμάτια του δικτύου του γυαλιού. Η δημιουργία των κρατήρων και τα κοιλώματα των διαφόρων μεγεθών, το βάθος και ο βαθμός διασύνδεσης παρατηρούνται συνήθως μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων.[24]

Παρά το γεγονός ότι όλοι οι τύποι των γυαλιών επηρεάζονται από το pH, το μέγεθος της μεταβολής κάθε τύπου διαφέρει. Στα πιο ανθεκτικά γυαλιά, η προσβολή είναι πιο αργή και τα προϊόντα, που παράγονται κατά την διάρκεια της, συσσωρεύονται, για περισσότερο χρόνο στην επιφάνεια του γυαλιού. Στα λιγότερο ανθεκτικά γυαλιά η προσβολή είναι γρήγορη και δημιουργούνται παχιά στρώματα, που αποσπώνται σιγά-σιγά από την επιφάνεια του γυαλιού, αφήνοντας το απροστάτευτο. Μόλις εκτεθεί σε υδατικό περιβάλλον, το γυαλί προσβάλλεται γρήγορα και πάλι και η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έτσι, το γυαλί σταδιακά "διαλύεται". Όταν ο αριθμός των κύκλων είναι αρκετά υψηλός, ο ρυθμός της προσβολής μπορεί να μειωθεί, λόγω του σχηματισμού ενός παχιού στρώματος, εμποτισμένου με άλατα, το οποίο θα καθυστερήσει την διάχυση του νερού δημιουργώντας έτσι μία σταθερή κατάσταση.[25]

Η επίδραση του pH στο γυαλί γίνεται πιο πολύπλοκη, αν υποθέσουμε ότι υπάρχουν δύο τύποι συστημάτων, τα ανοιχτά και τα κλειστά συστήματα. Η διάλυση σε κλειστό σύστημα συνεχίζεται, μέχρι το διάλυμα να φτάσει σε σημείο κορεσμού. Στην περίπτωση αυτή, κατά την προσβολή της επιφάνειας του γυαλιού, η κατανάλωση των ιόντων υδρογόνου οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της τιμής του pH, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό της διάλυσης. Επιπλέον, ο ρυθμός διάλυσης μειώνεται από την δημιουργία στρωμάτων, τα οποία γίνονται πυκνότερα, καθώς το φαινόμενο συνεχίζεται. Από την άλλη πλευρά, κατά την μελέτη ανοιχτών συστημάτων, όπου το pH είναι ρυθμισμένο, για να διατηρήσει μία σταθερή τιμή, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το ποσοστό της διάλυσης είναι πιο σταθερό.

Έχει αναφερθεί, ότι η προσθήκη CaCl<sub>2</sub> σε διάλυμα NaOH μειώνει δραστικά την προσβολή του γυαλιού, δημιουργώντας ένα αδιάλυτο Ca-Si στρώμα. Αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος οδηγεί σε αυξημένη εναπόθεση του ασβεστίου στην επιφάνεια της γυάλινης επιφάνειας, που είναι κατασκευασμένη από καθαρό SiO<sub>2</sub>. Η προσθήκη καθαρού CaCl<sub>2</sub> δεν προκαλεί εναπόθεση ασβεστίου στην επιφάνεια του γυαλιού. Επίσης, επιβεβαιώθηκε η ανασταλτική επίδραση του ασβεστίου στα αλκαλικά διαλύματα. Και άλλα μεταλλικά ιόντα εμφανίζουν ανασταλτικές δράσεις στην διάβρωση του γυαλιού.[25]

Η μικρή διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου  $(SiO_2)$  στο νερό είναι ένας από τους κύριους παράγοντες της διάβρωσης του γυαλιού. Σε κανονικές θερμοκρασίες η διαλυτότητα για τον χαλαζία είναι τις τάξης των 6 ppm, αλλά παράλληλα η πολύ αργή ενυδάτωση του δημιουργεί μία μεγάλη ανθεκτικότητα στην επίδραση του νερού.

Ο σχηματισμός πυριτικών η φθοριοπυριτικών ιόντων εξαρτάται αρκετά από το pH και ειδικά για τα  $H_2SiO_3$  η μεγαλύτερη δραστικότητα βρίσκεται γύρω στο pH=10 και πάνω. Τα φθοριοπυριτικά ιόντα σχηματίζονται από την παρουσία υδροφθορικού οξέος (HF) ή ιόντων φθορίου (F) και η σταθερά ισορροπίας είναι τόσο μεγάλη (περίπου K=1,19\*10<sup>8</sup>), ώστε η αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί ποσοτική.

Η έκπλυση του διοξειδίου του πυριτίου από το γυαλί στο διάλυμα είναι πολύ μικρή και συνεχής, για τιμές pH < 9, ενώ αυξάνει με περαιτέρω αύξηση του pH. Όταν το pH του διαλύματος πλησιάζει την τιμή 9, τότε το πλέγμα του διοξειδίου του πυριτίου του γυαλιού καταρρέει, καθώς σπάζουν οι δεσμοί, που το συγκρατούν. Ειδικότερα, η διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζει διαφορές σε τρεις περιοχές του pH. Στην πρώτη ζώνη, με pH < 10, η διαλυτότητα φθάνει περίπου τα 6,31\*10<sup>-6</sup> moles/lt, με το σχηματισμό και την παρουσία του ορθοπυριτικού οξέος (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Στην δεύτερη ζώνη, με pH μεταξύ 10-12, παρουσιάζεται σχετικά μεγάλη διαλυτότητα, που οφείλεται στο σχηματισμό και την παρουσία των HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Στην τρίτη ζώνη, με pH > 12 παρουσιάζεται μεγαλύτερη διαλυτότητα, που οφείλεται στο σχηματισμό και την παρουσία των SiO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Η έκπλυση αλκαλίου, για τιμές pH μικρότερες του 9, βρέθηκε ότι είναι γραμμική και ανεξάρτητη από το pH του διαλύματος. Για τιμές μεγαλύτερες του 9, ο ρυθμός επιβραδύνεται με την αύξηση του pH. Οι Scholze και Corbach (1971) έδειξαν ότι σε αλκαλικές συνθήκες,

στην επιφάνεια ενός γυαλιού, σχηματίζεται ένα πορώδες στρώμα, το μέγεθος των πόρων του οποίου είναι ανάλογο με την ακτίνα των ιόντων των αλκαλίων, που εμπλέκονται.[1]

Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στην διάβρωση των γυαλιών που περιέχουν νάτριο (Na<sub>2</sub>O), η αντίδραση που πραγματοποιείται μπορεί να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Ειδικότερα, τα γυαλιά που περιέχουν νάτριο διαβρώνονται για όλες τις τιμές του pH, με σημαντική όμως πτώση της τάσης για διάβρωση για τις τιμές στο pH μεγαλύτερες από 9.

Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στην διάβρωση των γυαλιών που περιέχουν κάλιο (K<sub>2</sub>O), η αντίδραση που πραγματοποιείται μπορεί να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Ειδικότερα, τα γυαλιά, που περιέχουν κάλιο διαβρώνονται, για όλες τις τιμές του pH.

Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος στην διάβρωση των γυαλιών που περιέχουν ασβέστιο (CaO), η αντίδραση που πραγματοποιείται μπορεί να θεωρηθεί ισχυρά ποσοτική, οπότε η διάβρωση ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Ειδικότερα, τα γυαλιά, που περιέχουν ασβέστιο παρουσιάζουν ανθεκτικότητα για τιμές του pH μεγαλύτερες του 10.

Τα γυαλιά, που περιέχουν ψευδάργυρο (ZnO) είναι επιδεκτικά σε ισχυρή διάβρωση, για τιμές στο pH του διαλύματος μικρότερες από 13 και έχουν σημαντική ανθεκτικότητα σε υψηλότερες τιμές στο pH. Ειδικότερα, για pH < 5,5 παρουσιάζεται αυξημένη διαλυτότητα του ZnO με το σχηματισμό και την παρουσία των Zn<sup>2+</sup>. Στην συνέχεια και στην αλκαλική περιοχή (pH > 13) παρουσιάζεται αυξημένη διαλυτότητα του ZnO με το σχηματισμό και την παρουσία των HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup> και ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Τα γυαλιά, που περιέχουν μόλυβδο (PbO) παρουσιάζουν αυξημένη ανθεκτικότητα σε αλκαλικές τιμές του pH, όπου σχηματίζεται HPbO<sub>2</sub>, ενώ η δραστική μορφή HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup> εμφανίζεται σε pH > 14,5. Αντίθετα, η ανθεκτικότητα είναι μειωμένη σε όξινες τιμές (pH < 6,8), όπου σχηματίζεται Pb<sup>2+</sup> και PbOH<sup>+</sup>. Σύμφωνα με τον El-Shamy (1947) τα γυαλιά, που περιέχουν μόλυβδο παρουσιάζουν μεγάλη τάση απομάκρυνσης του από το γυαλί, όταν το περιεχόμενο του PbO αυξάνεται από 35 μέχρι 40% moles, ενώ η τάση είναι σχετικά χαμηλή, για περιεκτικότητες μικρότερες από 34% moles.

Τα γυαλιά που περιέχουν αργίλιο (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) παρουσιάζουν σημαντική τάση για διάβρωση για pH < 3,2, με το σχηματισμό και την παρουσία των Al<sup>3+</sup>. Στην αλκαλική περιοχή σχηματίζονται τα AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> και η τάση για διάβρωση ελαττώνεται και γίνεται ελάχιστη για τιμές του pH μεγαλύτερες από 14.

Πειράματα των Tarnopol και Junge (1946) έδειξαν ότι η προσβολή που δέχεται ένα γυαλί από ανόργανα οξέα είναι 5 μm το χρόνο (1,5 mm τον αιώνα) ενώ το 5% κ.ό. διάλυμα NaOH προκαλεί διάβρωση του γυαλιού 150 μm το χρόνο (15 mm τον αιώνα).[1]

#### Επίδραση της περιοχής του γυαλιού που δέχεται προσβολή.

Τα ποσά των διαφόρων συστατικών ενός γυαλιού που εκπλένονται είναι ανάλογα με την περιοχή του γυαλιού που εκτίθεται στη διάβρωση, όπως μελετήθηκε πειραματικά από τους El-Shamy και Douglas (1972).

# iii. Επίδραση του λόγου της περιοχής της επιφάνειας που δέχεται προσβολή προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος (SA/V).

Έχει αποδειχθεί ότι η ποσότητα του υλικού που εκπλένεται από τα πυριτικά γυαλιά είναι ανάλογη με το λόγο της επιφάνειας του γυαλιού προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος (Paul,1977).[1]

#### iv. Επίδραση της θερμοκρασίας.

Η κύρια ανησυχία, όταν τα κεραμικά και τα γυαλιά εκτίθενται σε ακραίες θερμοκρασίες, η καλύτερα θερμικά σοκ ή θερμικούς κύκλους, είναι η αντοχή τους σε αυτά. Υπάρχουν διάφορες θερμοκρασίες, στις οποίες όταν βρίσκονται εκτεθειμένα τα γυαλιά μπορεί να επηρεαστούν οι ιδιότητες και η δομή τους. Μιλώντας για θερμικό σοκ, γνωρίζουμε ότι προκαλείται από παροδική θερμική καταπόνηση, που δημιουργείται κατά την απότομη αλλαγή θερμοκρασίας. Έχουν προταθεί πολλά αναλυτικά μοντέλα, για την πρόβλεψη της κρίσιμης μεταβολής της θερμοκρασίας (ΔΤ,οC) και την απομένουσα αντοχή του υλικού, μετά από αυτό, με χρήση μηχανικών προσεγγίσεων.[26]

Σύμφωνα με τον W. White, το ποσοστό διάλυσης υπακούει στον νόμο του Arrhenius, που δίνεται παρακάτω :

Rate = 
$$A_0 e^{-(Ea/RT)}$$

Η απώλεια των ιόντων από την γυάλινη μήτρα αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.[27] Η ποσότητα του αλκαλίου που εκπλένεται σε ορισμένη χρονική περίοδο, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Περίπου διπλασιάζεται σε κάθε 8-15°C, ανάλογα με τη σύσταση του γυαλιού και το είδος του αλκαλίου (Paul,1977).

#### v. Επίδραση της συχνότητας αντικατάστασης του διαβρωτικού διαλύματος.

Οι El-Shamy και Douglas (1972) μελέτησαν την επίδραση της αντικατάστασης του διαβρωτικού διαλύματος και βρήκαν μία σημαντική αύξηση της έκπλυσης του SiO<sub>2</sub>, καθώς ο αριθμός των αντικαταστάσεων του διαλύματος μειώνεται. Βρήκαν επίσης, ότι η έκπλυση του αλκαλίου δεν παρουσιάζει καθορισμένη συμπεριφορά.[1]

#### vi. Επίδραση των συμπλόκων.

Οι Paul και Voussefi (1978) μελέτησαν το αποτέλεσμα της επίδρασης του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA), της αιθυλικής αλκοόλης και της ζάχαρης, σε γυαλιά αντίστοιχης σύστασης : καλίου-μολύβδου-πυριτίου, νατρίου-πυριτίου και νατρίουασβεστίου-πυριτίου σε διαλύματα διαφόρων τιμών του pH.

Η παρουσία EDTA στο διαβρωτικό διάλυμα ευνοεί την γρήγορη έκπλυση μολύβδου από το γυαλί, με την συνεχιζόμενη αύξηση της έκπλυσης καλίου. Η αιθυλική αλκοόλη ευνοεί την γρήγορη έκπλυση του μολύβδου σε μικρά χρονικά διαστήματα, εξαιτίας του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων του μολύβδου και της αιθυλικής αλκοόλης. Για μεγάλα χρονικά διαστήματα, περισσότερο από 2 ώρες 50°C, σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα δυσδιάλυτου αιθυλο-πυριτικού άλατος, το οποίο μειώνει δραστικά την έκπλυση του μολύβδου από το γυαλί. Η ζάχαρη επιταχύνει, σχεδόν διπλασιάζει, την έκπλυση του ασβεστίου (Ca) από το γυαλί σύστασης νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου. Η αύξηση της έκπλυσης της σόδας και του SiO<sub>2</sub> είναι συγκριτικά μικρή.[23]

Το νερό μπορεί να επιδράσει είτε με την μορφή υγρασίας είτε με την μορφή συμπυκνωμένου νερού.

### Υγρασία.

Η επίδραση του νερού στο γυαλί γίνεται είτε μέσω της υγρής φάσης είτε μέσω της αέριας (υγρασία). Όταν το νερό βρίσκεται σε αέρια φάση, ένας σημαντικός αριθμός μορίων απορροφούνται από την επιφάνεια του γυαλιού, ανάλογα με την τιμή της σχετικής υγρασίας. Έχει αποδειχθεί, με την βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ότι η απορρόφηση αυτή αυξάνει με τις αντίστοιχες αυξήσεις του χρόνου και της τιμής της σχετικής υγρασίας. Το παραπάνω φαινόμενο συμβαίνει σε υγιή αλλά και σε διαβρωμένα γυαλιά, των οποίων η επιφάνεια έχει πλέον τη μορφή άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (silica gel).

Η επίδραση της υγρασίας, με τιμή σχετικής υγρασίας 100%, έχει το ίδιο αποτέλεσμα σχηματισμού ενυδατωμένου επιφανειακού στρώματος που παρατηρείται κατά τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό. Παρ' όλο αυτά μία τιμή της σχετικής υγρασίας 85% δεν έχει το ίδιο αποτέλεσμα.[1]

### Συμπύκνωση.

Στη συμπύκνωση διακρίνονται δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη, ο βαθμός συμπύκνωσης επιτρέπει την απομάκρυνση προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του γυαλιού, ενώ στην δεύτερη τα προϊόντα διάβρωσης μένουν στην επιφάνεια του γυαλιού (Newton-Davison, 1989).[1]

Οι Newton και Battembourg (1976) έδειξαν ότι η συμπύκνωση της πρώτης μορφής είναι λιγότερο καταστροφική από την έκθεση σε συνθήκες 100% σχετικής υγρασίας και ότι η τοποθέτηση ενός γυαλιού σε συνθήκες υγρασίας είναι λιγότερο καταστροφική από την συνεχιζόμενη κυκλική συμπύκνωση σε χρονικό διάστημα 2 μηνών. Η συμπύκνωση της δεύτερης μορφής είναι δυνατό να επιτρέψει τον τοπικό σχηματισμό διαλυμάτων υψηλών pH, τα οποία μπορούν να ευνοήσουν την διάβρωση του γυαλιού στις συγκεκριμένες περιοχές.[23]

Η τεράστια σημασία της κάθε χημικής αντίδρασης μεταξύ του γυαλιού και του νερού ή υδατικών διαλυμάτων αλάτων είναι πολύ εμφανής: η δέουσα προσοχή πρέπει να δοθεί στις θεωρίες και τα πειραματικά αποτελέσματα από υδρόλυση σε γυαλί για την εφαρμογή των πιο περίτεχνων μεθόδων και πρότυπων αρχών εξέτασης για όλα τα είδη της τεχνολογίας που κάνουν χρήση γυαλιού, είτε για απλά δοχεία, για φαρμακευτικούς-ιατρικούς σκοπούς, ή για οπτικό γυαλί, όλα με ακριβείς και υπεύθυνες απαιτήσεις σε αυτούς τους εκτενείς τομείς, για τους οποίους υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία, ειδικές πληροφορίες, και αυστηρές προδιαγραφές.[22]

### 3.6.2.2 Βιολογικοί παράγοντες

Οι Newton και Davison (1989) αναφέρουν ότι οι μικροοργανισμοί όπως βρύα, λειχήνες και φύκη δεν προσβάλλουν το καθαρό γυαλί διότι είναι φωτοτροφικοί οργανισμοί και δεν τρέφονται από κάποιο συστατικό του. Για να μπορέσουν να κρατηθούν στην επιφάνεια του γυαλιού, πρέπει να υπάρχει σε αυτή κάποια ακαθαρσία, λίπος ή κρατήρας. Η ανάπτυξη των λειχήνων επίσης, δεν διαβρώνει άμεσα το γυαλί, αλλά έμμεσα λόγω της κατακράτησης νερού στην επιφάνεια του (Newton, Davison 1989).

Επίσης οι μικροοργανισμοί κατακρατούν την υγρασία του περιβάλλοντος, ακόμη και σε σχετικά ξηρό περιβάλλον, την οποία δεσμεύουν στα λεγόμενα 'εξωκυτταρικά πολυμερή υποστρώματα' με αποτέλεσμα το γυαλί να έρχεται σε συχνότερη επαφή με το νερό και να διαβρώνεται ευκολότερα. Οι μύκητες εξάλλου, σαν μέρος της φυσικής τους λειτουργίας, εκκρίνουν νερό και διαφορά μυκήλια και μπορούν να μεταφέρουν το νερό από το ένα σημείο της επιφανείας στο άλλο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος (Krumbein κ.ά., 1991).

Στις διάφορες συμβιώσεις μικροοργανισμών έχουμε εκκρίσεις διαφόρων οργανικών οξέων, όπως το οξικό, το οξαλικό, το κιτρικό, το γλυκονικό με αποτέλεσμα την ελάττωση του pH της επιφάνειας σε τιμές μεταξύ 2 και 4 (χημειοργανοτροφικοί).

Σε άλλες περιπτώσεις έχουμε εκκρίσεις αμμωνίας  $(NH_3)$ , με αποτέλεσμα την αύξηση του pH της επιφάνειας σε τιμές μεγαλύτερες του 10 (φωτοτροφικοί).

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι δυνατό να ευθύνεται για το σχηματισμό βελονισμών στην επιφάνεια του γυαλιού. Πρόσφατες όμως μελέτες έδειξαν τη μεγάλη σπουδαιότητα των βιολογικών παραγόντων σχετικά με τη διάβρωση του γυαλιού.

Σύμφωνα με μελέτες σχετικά με την επίδραση βιολογικών παραγόντων στο γυαλί (Krumbein, 1969 και Krumbein-Jens,1981) αποδείχτηκε ότι παρατηρείται έκπλυση των στοιχείων νατρίου (Na), τιτανίου (Ti), ασβεστίου (Ca), μαγνησίου (Mg), σιδήρου (Fe), μαγγανίου (Mn) και αργιλίου (Al).

Επίσης η μελέτη των Krumbein-Urzi-Gehrmann (1992), έδειξε ότι με την παρουσία των μικροοργανισμών σχηματίζονται βιοστρώματα, που προκαλούν μεταβολές στην διάχυση, στην αγωγιμότητα και στην φυσική συμπεριφορά των επιφανειών σχετικά με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Επίσης προκαλείται επιλεκτική οξείδωση ή σταδιακή έκπλυση διαφόρων στοιχείων όπως κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), φώσφορος (P) και μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. μόλυβδος (Pb)).[1]

### 3.6.2.3 Μηχανικοί παράγοντες

Η ενέργεια της θραύσης της επιφάνειας του γυαλιού, εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος και την σύσταση του γυαλιού. Το γυαλί παραμορφώνεται μηχανικά σύμφωνα με το μηχανισμό ροής ιξώδους. Ο ρυθμός παραμόρφωσης του γυαλιού, εξαρτάται κύρια από το μέγεθος της πίεσης, καθώς επίσης από τη δομή και τη σύσταση του γυαλιού. Η πίεση που απαιτείται για να προκληθεί η παραμόρφωση είναι μικρότερη στις υψηλές θερμοκρασίες, διότι οι δεσμοί είναι ήδη πιεσμένοι εξαιτίας της θερμότητας.

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός γυαλιού επηρεάζονται όχι μόνο από την σύσταση του, αλλά και από την θερμική κατεργασία που αυτό έχει υποστεί.[1]

### 3.6.2.4 Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Μελέτες δείχνουν ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος με 5 ppm SO<sub>2</sub> ή 1 ppm NO, δεν αυξάνει τον ρυθμό, με τον οποίο διαβρώνεται το γυαλί, σε σύγκριση με το γυαλί που εκτίθεται στην ίδια θερμοκρασία και υγρασία σε αέρα εργαστηρίου. Δεν υπήρξε καμία ένδειξη ότι οι δύο ρύποι αλληλεπιδρούν, για να δώσουν μία συνεργατική επίδραση. Το ποσοστό ενυδάτωσης βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση του SO (για συγκεντρώσεις μέχρι την συγκέντρωση κορεσμού του SO περίπου 3 ppm), του οποίου ο ρυθμός ενυδάτωσης παρέμεινε σταθερός, για περίπου τρεις φορές περισσότερο από ότι σε καθαρό αέρα. Το προφίλ συγκέντρωσης υδρογόνου σε δείγματα που εκτίθενται σε μολυσμένο περιβάλλον δεν διαφέρουν αισθητά από το προφίλ, που μετρήθηκε σε δείγματα εκτεθειμένα σε υγρό αέρα ή σε νερό. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα και σε σύνθετα γυαλιά. Σε γυαλιά, που δεν υπόκεινται σε ρηγματώσεις, η έκπλυση των αλκαλικών ιόντων από την επιφάνεια του γυαλιού έχει σαν αποτέλεσμα η περιοχή, που το γυαλί είναι απεμπλουτισμένο να συμπεριφέρεται ως εμπόδιο διάχυσης. Ωστόσο, η πυρόλυση παρέχει πρόσβαση σε μία νέα επιφάνεια (πλούσια σε αλκαλικά ιόντα) στην οποία η διαδικασία μπορεί να αρχίσει και πάλι. Ως εκ τούτου, αν και η ιοντική διάχυση εξελίσσεται ως η τετραγωνική ρίζα του χρόνου, η διαδικασία αποσύνθεσης θα προχωρήσει γραμμικά στο χρόνο, στο γυαλί στο οποίο εμφανίζονται ρωγμές. Για αυτούς τους τύπους γυαλιού, η αύξηση του ποσοστού ενυδάτωσης είναι ακόμη πιο επιζήμια.

Σε συνηθισμένες συνθήκες περιβάλλοντος, ένα λεπτό στρώμα νερού (film) σχηματίζεται στην επιφάνεια του γυαλιού, ως αποτέλεσμα της υγρασίας του αέρα ή από την βροχή, προκαλώντας την ανταλλαγή ιόντων υδρογόνου από την ταινία νερού και ιόντων, που τροποποιούν το δίκτυο του γυαλιού. Ατμοσφαιρικοί ρύποι όπως το  $SO_2,CO_2$  ή  $O_3$  ή αερομεταφερόμενα σωματίδια μπορεί να διαλυθούν, στην ταινία του νερού, προκαλώντας μείωση του PH του και συνεπώς, ενισχύουν την διάχυση των ιόντων. Η άνοδος της θερμοκρασίας (ή μείωση της υγρασίας) μπορεί να προκαλέσει την εξάτμιση της ταινίας και καθίζηση των κρυσταλλικών προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού. Η χημική σύνθεση αυτών των προϊόντων διάβρωσης καθορίζεται συνεπώς από την σύνθεση του γυαλιού και των ατμοσφαιρικών ρύπων.[34]

# 3.6.2.5 Υπεριώδης ακτινοβολία (UV)

Η υπεριώδης ακτινοβολία ευνοεί τον σχηματισμό ιόντων Si, με χαμηλότερο σθένος, που δε φέρουν ιόντα οξυγόνου και οδηγεί σε γυαλί με ρωγμές. Ωστόσο, οι βροχοπτώσεις ή το ξέπλυμα του γυαλιού με νερό μεταφέρουν μακριά τους οργανικούς ρύπους (σκόνη, περιττώματα πουλιών κτλ.), που έχουν οξειδωθεί η κατανέμονται στην επιφάνεια του γυαλιού μέσω της «φωτοκαταλυτικής» αντίδρασης που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία(UV) του ήλιου. Αυτή η χημική αντίδραση απαιτεί το φως του ήλιου, αλλά και το νερό. Η διαδικασία οξείδωσης δεν διασπά τους ανόργανους ρύπους, όπως τα άλατα και τα οξείδια μετάλλων.

# 3.6.3 Αποτελέσματα της φθοράς

Τα αποτελέσματα της φθοράς σε μία ταξινόμηση σύμφωνα με την μορφολογία της φθοράς δίνονται παρακάτω ονομαστικά :

- 1. Θόλωμα (Dulling)
- 2. Εφίδρωση (Weeping-Sweating)
- 3. Μικρορηγμάτωση (Crizzling)
- 4. Αρχόμενη μικρορηγμάτωση (Incipient Crizzling)
- 5. Ρηγμάτωση
- 6. Αλλοίωση χρώματος (Discolouration)
- 7. Απώλεια υαλώδους φάσης
- 8. Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting)
- 9. Δημιουργία κρούστας
- 10. Δημιουργία αλλεπάλληλων στρωμάτων ή φυλλώδης διάβρωση (Lamination)
- 11. Ιριδισμοί (Iridescence)
- 12. Γαλακτώδης αλλοίωση ή διάβρωση (milky or enamel like weathering)

# 4. ΤΟ ΧΡΩΜΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΤΟ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ

### 4.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Η αντίληψη του χρώματος ενός φωτισμένου αντικειμένου, από τον άνθρωπο, σχετίζεται με τρείς παράγοντες :

- a. Το τμήμα του φάσματος που εκπέμπει η πηγή του φωτός, που φωτίζει το αντικείμενο,
- b. τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του αντικειμένου και
- c. την ευαισθησία του οφθαλμού στο φως.

Για να μελετήσει κανείς τις ιδιότητες του αντικειμένου, θα πρέπει να κρατήσει σταθερούς τους άλλους παράγοντες. Έτσι, αντί οφθαλμού χρησιμοποιείται ένα ευαίσθητο φωτοκύτταρο και σαν πηγή φωτός ένας ηλεκτρικός λαμπτήρας με ορισμένες προδιαγραφές.[1]

Το χρώμα με τους όρους έντασης και μήκους κύματος. Αισθητικά περιορίζεται στη ζώνη του φάσματος από 380 έως 770 nm, καθόσον το μάτι δε μπορεί να διακρίνει σ' άλλα μήκη κύματος.

Η στιλπνότητα, η διαφάνεια, η θολερότητα και η ασάφεια είναι ιδιότητες της ύλης που οφείλονται στο γεωμετρικό τρόπο με τον οποίο το φως ανακλάται ή διέρχεται από ένα υλικό.

Η αντίληψη του χρώματος, όπως σημειώθηκε παραπάνω, εξαρτάται από τη φωτεινή πηγή. Το φως είναι δυνατό να ανακλαστεί, να απορροφηθεί, να διέλθει ή να διαθλαστεί δια μέσου της ύλης. Το ανακλώμενο φως αναφέρεται σ' εκείνο το μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την φωτεινή πηγή, που ανακλάται από την επιφάνεια του φωτισμένου αντικειμένου. Το φως που διαθλάται διαπερνά το υλικό. Η γωνία απορρόφησης είναι διαφορετική από την γωνία πρόσπτωσης.[1]

Η ολική σχέση μεταξύ ανάκλασης-απορρόφησης σε μη συγκεκριμένα μήκη κύματος, ονομάζεται φωτεινότητα (lightness ή value).

Αν όμως μία ακτινοβολία απορροφάται σε ορισμένα μήκη κύματος σε μεγαλύτερη έκταση από τα άλλα, ο παρατηρητής βλέπει εκείνο που νομίζει ως χρώμα και εκείνο που στην γλώσσα της φυσικής αναφέρεται ως επικρατέστερο μήκος κύματος (dominant wavelength) ή αισθητικά ως χροιά (hue).

Το ποσό της ανάκλασης του φωτός, σε δεδομένο μήκος κύματος, είναι η τρίτη σπουδαία ιδιότητα του χρώματος που σε φωτεινούς όρους καλείται καθαρότητα και αισθητικά αναφέρεται ως χρώμα (chroma).

Όταν το φως ανακλάται ισοδύναμα από μία επιφάνεια προς όλες τις γωνίες, η εντύπωση του παρατηρητή είναι ότι το προϊόν έχει κακή στιλπνότητα. Αυτή ορίζεται ως διάχυτη ανάκλαση (diffuse reflectance) σε αντίθεση με την κατοπτρική ή κατά διεύθυνση ανάκλαση (directional), οπότε το φως ανακλάται περισσότερο ως προς μία ειδική γωνία. Αυτή η κατά διεύθυνση ανάκλαση δίνει στιλπνότητα ή λαμπρότητα σε μερικές ύλες.[1]

# 4.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΕΝΟ ΓΥΑΛΙ

Το χρώμα είναι η πιο προφανής ιδιότητα ενός γυάλινου αντικειμένου. Μπορεί επίσης να είναι μια από τις πιο ενδιαφέρουσες και όμορφες ιδιότητες. Παρόλο που το χρώμα ορίζει σπάνια την χρησιμότητα ενός αντικειμένου από γυαλί, σχεδόν πάντα προσδιορίζει σκοπιμότητα της.[50]

Το χρώμα του γυαλιού είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης και της εκπομπής ακτινοβολίας των ηλεκτρονιακών νεφών των ατόμων που το απαρτίζουν. Συγκεκριμένα, αν ένα γυαλί δεχθεί την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του λευκού φωτός, τα ηλεκτρόνια των εξώτατων στοιβάδων συγκεκριμένων ιόντων απορροφούν ενέργεια ορισμένου μήκους κύματος, ενώ το φως που απομένει διέρχεται, όχι όμως πλέον ως λευκό αλλά ως φως ορισμένου χρώματος εφόσον υστερεί σε ορισμένες συχνότητες. Μέρος της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε μετατρέπεται σε θερμικές δονήσεις, ενώ ένα άλλο μέρος εκπέμπεται από τα διεγερθέντα ηλεκτρόνια που γυρίζουν στις αρχικές τους ενεργειακές στάθμες. Το φως αυτό που εκπέμπεται δεν συμβαδίζει συνήθως με το μήκος κύματος του φωτός που απορροφήθηκε.[4]

Τα χρώματα που προκύπτουν με την προσθήκη διαφόρων μετάλλων στο τήγμα, είναι τα παρακάτω :

- a.  $\Sigma$ ίδηρος (Fe<sup>3+</sup>) : κίτρινό καφέ.
- b. Sídhrog  $(Fe^{2+} \text{ kai } Fe^{3+})$  :  $\mu \pi \lambda \epsilon \pi \rho \acute{a}$ sino.
- c. Κοβάλτιο  $({\rm Ni}^{2^+})$ : μωβ, όταν το γυαλί περιέχει  $K_2O$  και κίτρινο, όταν το γυαλί περιέχει  $Na_2O.$
- d. Χαλκός  $(Cu^{2+})$  : μπλε και Χαλκός  $(Cu^{+})$  : άχρωμο
- e. Μαγγάνιο  $(Mn^{3+})$ : μωβ και Μαγγάνιο  $(Mn^{2+})$ : ελαφρά κίτρινο
- f. Χρώμιο  $(Cr^{3+})$ : πράσινο και Χρώμιο  $(CrO_4^{2-})$ : κίτρινο

Οι δύο προηγούμενες μορφές του χρωμίου εμφανίζονται πάντα μαζί. [1]



Εικόνα 4.1: Διάφορες αποχρώσεις σε γυάλινα μπουκάλια.

# 4.3 $\Delta OMH$ TH $\Sigma$ YAAOY KAI XP $\Omega$ MA

Κατά κανόνα τα ιόντα που χρωματίζουν ένα γυαλί είναι αυτά των στοιχείων μεταπτώσεως (Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Cr, κλπ) τα οποία εμπεριέχουν ηλεκτρόνια της 3d στοιβάδας που αλλάζουν εύκολα ενεργειακή στάθμη. Τα διεγερθέντα αυτά ηλεκτρόνια βρίσκονται τόσο υπό την επίδραση των δικών τους πυρήνων όσο και των ιόντων του πλέγματος που τα περιβάλλει. Ομάδες τέτοιων ιόντων στην μελέτη του χρώματος ονομάζονται σύμπλοκα (ligands), εξαιτίας της ομοιότητας της διαδικασίας απορρόφησης στο γυαλί με την διαδικασία απορρόφησης των συμπλόκων των αλάτων των 3d στοιχείων στα υδατικά διαλύματα.[14]

Η θέση που έχει ένα ιόν στο πλέγμα έχει μεγάλη σημασία στα χρωματιστά γυαλιά. Η απορρόφηση φωτός ενός ιόντος εξαρτάται από τα περιβάλλοντα ιόντα του και από την θέση του στο δίκτυο. Τα ποικίλα χρώματα του νικελίου, του κοβαλτίου, του χαλκού και του τρισθενούς σιδήρου οφείλονται κυρίως σε διαφορετικές θέσεις που παίρνουν αυτά τα ιόντα σε γυαλιά διαφορετικής βάσης. Δεν είναι δυνατό να καθορισθούν γενικοί κανόνες για την επίδραση τους αλλά φαίνεται ότι όταν ένα ιόν έχει θέση δομικού συστατικού του πλέγματος προκαλεί πιο έντονη απορρόφηση φωτός από το ίδιο ιόν σε θέση συμπληρωματικού συστατικού του πλέγματος. Η απορρόφηση φωτός από ιόντα στοιχείων μετάπτωσης περικλείει ένα μετασχηματισμό των ηλεκτρονιακών τροχιών τους. Τα ιόντα σε αέρια μορφή είναι άχρωμα και οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων «απαγορεύονται».[4]

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας σε ένα γυαλί εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες :

- a. Το δομικό συστατικό (network former) του δικτύου (π.χ. το κοβάλτιο χρωματίζει διαφορετικά το πυριτικό από το φωσφορικό γυαλί).
- b. Τα δευτερεύοντα συστατικά που τροποποιούν το πλέγμα (modifiers) (π.χ. σε γυαλί πυριτίου-μολύβδού-νικελίου κάθε ένα των Li, Na, K αποδίδει διαφορετικό χρωματισμό).
- c. Τον αριθμό εντάξεως (coordination number) του χρωμοφόρου οξειδίου (ο οποίος με την σειρά του καθορίζεται από την συγκέντρωση του οξειδίου και από το είδος των άλλων ιόντων του πλέγματος). Ο αριθμός εντάξεως ή ο αριθμός των ατόμων που περιβάλλουν άμεσα κάθε ιόν δεν είναι σταθερός αλλά εξαρτάται από την θερμοκρασία και εξαιτίας της επίδρασης του στην αλλαγή των ιδιοτήτων με την θερμοκρασία είναι επιθυμητό να ξέρουμε πως ο αριθμός εντάξεως μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και την θερμική κατεργασία. Τα φαινόμενα που σχετίζονται με την θερμαίνεται, συμβαίνουν γεωμετρικές αλλαγές και όταν η ατομική διασύνδεση σταθεροποιηθεί σε υψηλή θερμοκρασία, ενώ η υψηλή θερμοκρασιακή διαμόρφωση μπορεί να παγώσει.
- d. Τον βαθμό οξειδοαναγωγής του χρωμοφόρου οξειδίου ή ακριβέστερα την οξειδοαναγωγική ισορροπία, καθώς στο ίδιο γυαλί συνυπάρχουν τα ίδια ιόντα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις για κάθε βαθμίδα.[4] Τα στοιχεία μεταπτώσεως που χρωματίζουν το γυαλί είναι πολυσθενή με αποτέλεσμα όταν κάποιο οξείδιο τους τακεί σε ένα υαλότηγμα να δημιουργείται μία ισορροπία διαφορετικών οξειδωτικών
τους μορφών, η αναλογία των οποίων καθορίζει και το τελικό χρωματικό αποτέλεσμα. Οι παράγοντες που καθορίζουν την οξειδοαναγωγική ισορροπία του κάθε ιόντος είναι : η θερμοκρασία τήξεως, η σύσταση του γυαλιού και η μερική πίεση του οξυγόνου (όχι αυτήν στην ατμόσφαιρα του φούρνου, αλλά ειδικότερα αυτήν στην στο άμεσο περιβάλλον του ιόντος).[18] Η επίτευξη της ισορροπίας αυτής βέβαια απαιτεί υψηλότατες θερμοκρασίες και μακρότατα χρονικά διαστήματα για να επιτευχθεί (60-80 ώρες), κυρίως λόγω του πολύ χαμηλού ρυθμού διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στο υαλότηγμα, ειδικά των πυριτικών υάλων. Στην περίπτωση συνύπαρξης πολλών ιόντων η πειραματική έρευνα έχει αποδείξει ότι ακολουθείται η εξής σειρά αυξανόμενης ευκολίας οξειδώσεως :

ΧΡΩΜΙΟ	$(CR^{3+}, CR^{6+})$
ΜΑΓΓΑΝΙΟ	$(Mn^{2+}, Mn^{3+})$
ΔΗΜΗΤΡΙΟ	$(Ce^{3+}, Ce^{4+})$
ΑΡΣΕΝΙΚΟ	$(As^{3+}, As^{5+})$
ANTIMONIO	$(Sb^{2+}, Sb^{5+})$
ΣΙΔΗΡΟΣ	$({\rm Fe}^{2+}, {\rm Fe}^{3+})$
ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ	$(Sn^{2+}, Sn^{4+})$

Πίνακας 4.1 : Σειρά αυξανόμενης ευκολίας οξείδωσης ιόντων

Γενικά πάντως συνηθίζεται, όταν σε ένα γυαλί χρησιμοποιούνται συνδυασμοί χρωμοφόρων, να προτιμώνται οξείδια, σταθερής οξειδωτικής βαθμίδας, όπως το  $Co^{2+}$  και το  $Ni^{2+}$ .[4] Το οξείδιο του νικελίου μπορεί κυρίως να ληφθεί από το ορυκτό μιλερίτη (NiS). Μόνο του παράγει ελαφρώς καστανόχρωμα πράσινα, αλλά παρουσία σιδήρου δίνει καφέ χρώματα και αν βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση δίνει μαύρα χρώματα. [1]

Για δεδομένη παραγωγική διαδικασία είναι φανερό ότι ενώ οι τρείς πρώτοι παράγοντες είναι καθορισμένοι εξαρχής (έως και οι συγκεντρώσεις των χρωμοφόρων οι οποίες είναι μικρές ούτως η άλλως δεν διακυμαίνονται σημαντικά), ο τέταρτος παράγοντας αποτελεί το μέσο για τον επιτυχή και σταθερό χρωματισμό των προϊόντων.[15]

Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφεται μια σειρά συνήθων χρωμοφόρων οξειδίων και οι χρωματισμοί που προκαλούν στα γυαλιά νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου (soda-limesilicate glasses). Τα γυαλιά αυτά συνιστούν τα σκεύη, τις φιάλες και τους υαλοπίνακες του εμπορίου.[16]

Χρωμοφόρα Οξείδια	Συνήθης Χρωματισμός
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Κιτρινοπράσινο
FeO	Γαλαζοπράσινο
$Cr_2O_3$	Πράσινο σκούρο
$CrO_3$	Κίτρινο
CuO	Γαλάζιο (τιρκουάζ)
Cu <sub>2</sub> O	Κόκκινο
CoO	Μπλε
MnO	Ανοιχτό κίτρινο
$Mn_2O_3$	Ιώδες (βιολετί)
NiO	Καφεπράσινο
$SeO_2$	Ροζ με καφέ σκιές
Συνδιασμοί οξειδίων Mn-Fe	Καφεκίτρινα χρώματα
Συνδυασμοί οξειδίων Fe-Cr-Cu-Co	Γαλαζοπράσινα πολλών αποχρώσεων

Πίνακας 4.2 : Χρωμοφόρα οξείδια και οι χρωματισμοί που προκαλούν στα γυαλιά Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι εκτός αυτού του συνηθέστερου τρόπου χρωματισμού της υάλου με την προσθήκη οξειδίων των στοιχείων μεταπτώσεως, υπάρχουν και άλλοι τρόποι για να προσδοθεί χρώμα στο γυαλί :

- i. Η δημιουργία ιοντικών συγκροτημάτων, όπως του καφέ χρωμοφόρου (amber chromofore) που αποτελείται από ένα ιόν Fe<sup>3+</sup> περικυκλωμένο από ιόντα O<sup>2-</sup> και ένα σουλφίδιο S<sup>2-</sup> (τέτοιο είναι το χρώμα φιαλών μπύρας).
- Η παρουσία κολλοειδών διασπορών μετάλλων, όπως του χρυσού και του χαλκού, των οποίων τα σωματίδια προσδίδουν στο γυαλί ένα βαθυκόκκινο χρώμα (ruby).
- iii. Η επίδραση ακτινών X ή γ, που έχει ως συνέπεια την εμφάνιση ενός δυσάρεστου καφέ χρώματος.[17]

Στην σύγχρονη υαλουργία, ο φθοριόλιθος και η ζιρκονία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λευκού αδιαφανούς γυαλιού.[1]

# 4.4 ΤΑ ΒΑΣΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΩΣ ΑΥΤΑ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ

Η επιλογή του χρώματος διαφανών φιαλών και άλλων σκευών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για τρόφιμα και ποτά δεν γίνεται μόνο βάσει αισθητικών κριτηρίων, αλλά και με κριτήριο την προστασία του περιεχομένου τους. Πολλές αντιδράσεις που οδηγούν στην αλλοίωση των τροφίμων και των ποτών επιτυγχάνονται υπό την επίδραση της φωτεινής και της υπεριώδους ακτινοβολίας και για το λόγο αυτό προτιμούνται συσκευασίες με χρωματισμούς, που απορροφούν κατά το δυνατό περισσότερο τις ακτινοβολίες αυτές. Έτσι, π.χ. η μπύρα κυκλοφορεί σε καφέ ή πράσινα μπουκάλια καταλλήλων χρωματικών προδιαγραφών που την προστατεύουν από την επίδραση του ήλιου (sun stroke flavor). Ένας τρίτος χρωματισμός που χρησιμοποιείται όμως πιο σπάνια είναι ο μπλε.[4]

Στην υαλουργία οι επιδιωκόμενοι χρωματισμοί επιτυγχάνονται με τους ακόλουθους τρόπους :

Διάφανο γυαλί (flint glass) : Ο σίδηρος που συνυπάρχει στις πρώτες ύλες σαν ακαθαρσία (π.χ. στην άμμο σε ποσοστό 0,03%) βρίσκεται και στις δύο οξειδωτικές βαθμίδες δίνοντας μια πράσινη χροιά στο γυαλί (Fe<sup>3+</sup> : 80%, Fe<sup>2+</sup> : 20%). Στην περιοχή του ορατού, που το ανθρώπινο μάτι εμφανίζει ευαισθησία, η απορρόφηση του Fe<sup>2+</sup> (γαλάζια χροιά) είναι δεκαπλάσια του Fe<sup>3+</sup> (κιτρινοπράσινη χροιά).

Στο γεγονός αυτό στηρίζεται ο χημικός αποχρωματισμός με ουσίες (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) που οξειδώνουν το σίδηρο χωρίς οι ίδιες να χρωματίζουν το γυαλί. Εντούτοις, πιο συνήθης είναι ο φυσικός αποχρωματισμός με ουσίες (Se, CoO) που παράγουν χρώμα, το οποίο εξουδετερώνει αυτό του σιδήρου, διατηρώντας την ολική διαπερατότητα του γυαλιού σταθερή σε όλο το ορατό φάσμα (σταθερή απορρόφηση όλων των συχνοτήτων διατηρεί την αίσθηση του λευκού φωτός). Στην περίπτωση πάντως που ο ολικός σίδηρος υπερβαίνει το 0,08% ο αποχρωματισμός γίνεται προβληματικός.[4]

Καφέ γυαλί (amber glass) : Ο τρισθενής σίδηρος σε συνδυασμό με θείο κάτω από αναγωγικές συνθήκες, που δημιουργούν ουσίες όπως ο άνθρακας, σχηματίζουν το λεγόμενο καφέ χρωμοφόρο (sulphur-amber effect). Δισθενής σίδηρος συνυπάρχει με το καφέ χρωμοφόρο, αλλά η απορρόφηση του τελευταίου είναι αρκετά έντονη ώστε να μη γίνεται αντιληπτός. Το θείο που τελικά εναπομένει στο γυαλί είναι κλάσμα μόνο αυτού που προστέθηκε (χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις ολικός σίδηρος 0,3%, κατακρατηθέν θείο 0,05%).[4]

<u>Πράσινο γυαλί (green glass)</u>: Από παλιά το σκούρο πράσινο γυαλί (dark green) κατασκευαζόταν με περιεκτικότητα Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2% και MnO σε μικρό ποσοστό για να μην αποκτά το γυαλί ανεπιθύμητη μπλε χροιά. Μία πιο ανοιχτή (σμαραγδένια) απόχρωση του πρασίνου επιτυγχάνεται με χαμηλό περιεχόμενο σε σίδηρο (0,15%) και προσθήκη χρωμίου (0,10-0,60%). Ο σίδηρος βρίσκεται και στις δύο οξειδωτικές βαθμίδες, ενώ το χρώμιο εμφανίζεται τρισθενές (emerald green). Με βάση το χρώμα αυτό προκύπτει μία ακόμα σημαντική απόχρωση εάν προστεθεί νικέλιο και μαγγάνιο (champagne green).

<u>Κίτρινο φύλλο (feuille mort)</u>: Το καφέ χρωμοφόρο συνυπάρχει με τρισθενές χρώμιο. Διαφορετικά, σίδηρος και στις δύο οξειδωτικές βαθμίδες παρουσία μαγγανίου.

Μπλε γυαλί (blue glass) : Σε γυαλί χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο προστίθεται 0,10% CoO.

Χρώματα οπαλίου (opal glass) : Μικροί κρύσταλλοι CaF ή NaF2 προκαλούν διάθλαση του φωτός μέσα στον κυρίως όγκο του γυαλιού δίνοντας μία διαφανή γαλακτώδη εικόνα.[4]

Στον Πίνακα 3.3 φαίνονται οι διακυμάνσεις συστάσεως γυαλιού νατρίου-ασβεστίουπυριτίου που εφαρμόζονται στην Υαλουργία.

Πίνακας 4.3 : Διακυμάνσεις συστάσεως γυαλιών νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου (soda-lime-silicate
glasses)

.

	ЛЕҮКА	ΠΡΑΣΙΝΑ	КАФЕ
SiO <sub>2</sub>	69,30 - 72,00	69,40 - 71,60	70,20 - 72,20
$Al_2O_3$	1,30 – 2,20	1,40 – 2,20	1,6 – 2,10
Na <sub>2</sub> O	11,70 – 14,0	11,90 - 14,5	12,30 - 14,3
K <sub>2</sub> O	0,40 - 0,70	0,30 - 0,60	0,40 - 0,80
CaO	9,70 - 11,70	9,60 - 10,70	9,50 - 11,20
MgO	1,70 – 3,20	2,40 - 3,10	2,30 - 2,90
$SO_3$	0,30 - 0,60	0,10-0,40	0,03 - 0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05 - 0,09	0,20 - 0,40	0,20 - 0,50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,20 - 0,30	0,01 - 0,10
			Πηγή : Γιούλα Α.Ε.

Εκτός από την χημική σύσταση, σημαντικό ρόλο στον χρωματισμό του γυαλιού παίζει και η επίδραση του φούρνου εψήσεως (θερμοκρασία, διάρκεια και ατμόσφαιρα εψήσεως). Το είδος του καυσίμου, η γωνία της φλόγας, η θερμοκρασία της φλόγας και ο ρυθμός εκροής προϊόντος μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές χρωματικές διακυμάνσεις.[4] Για παράδειγμα, κατά την παραγωγή πράσινου γυαλιού μερικές φορές δημιουργούνται τοπικά αναγωγικές συνθήκες από έλλειψη οξυγόνου στα καυσαέρια της φλόγας με αποτέλεσμα την δημιουργία ιόντων  $S^{2-}$  και σε μικρό βαθμό καφέ χρωμοφόρων.

Η επιστημονική έρευνα έχει επίσης συμβάλλει σημαντικά στην διερεύνηση και των άλλων παραγόντων που καθορίζουν τις ισορροπίες των πολυσθενών ιόντων και κατ' επέκταση το χρώμα της υάλου. Παραδείγματος χάριν, διευκρινίστηκε ο ρόλος της βασικότητας του υαλοτήγματος καθώς αποδείχτηκε ότι σταδιακή αντικατάσταση Li2O από Na<sub>2</sub>O και Na<sub>2</sub>O από K<sub>2</sub>O συνδυάζεται με αύξηση του ποσοστού του  $Fe^{3+}$ . Η ίδια επίδραση της βασικότητας αποδείγτηκε και για το χρώμιο, όπου ευνοείται η βαθμίδα  $Cr^{6+}$ .[18] Γενικός κανόνας πάντως είναι ότι η συνύπαρξη  $Cr^{6+}$  και  $Fe^{2+}$  στο ίδιο γυαλί είναι αδύνατη.[19] Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η μερική υποκατάσταση SiO2 από CaO στις πρώτες ύλες έχει ευνοϊκή επίδραση για τις οξειδωμένες μορφές με αρνητική επίδραση για το καφέ χρώμα (η ισορροπία του θείου μετατοπίζεται από  $S^{2-}$  σε SO<sub>4</sub>).[18]

### 4.4.1 Ειδικά εφέ

Πολλά ειδικά εφέ μπορούν να προσδοθούν στο γυαλί για να επηρεάσουν το χρώμα του και τη συνολική εμφάνιση. Ιριδίζον γυαλί (iridescent glass), γίνεται με την προσθήκη μεταλλικών ενώσεων στο γυαλί ή με ψεκασμό της επιφάνειας με χλωριούχο κασσίτερο ή χλωριούχο μόλυβδο και επαναθέρμανση του σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Αρχαία γυαλιά εμφανίζουν ιριδίζον χαρακτήρα από την αντανάκλαση του φωτός στα πολλά στρώματα διάβρωσης από τις καιρικές συνθήκες.

Το γυαλί dichroic είναι ένα γυαλί με ιριδίζον αποτέλεσμα στο οποίο η ύαλος φαίνεται να έχει διαφορετικά χρώματα, ανάλογα με τη γωνία από την οποία την έχουν δει. Το αποτέλεσμα αυτό προκαλείται από την εφαρμογή πολύ λεπτών στρώσεων από κολλοειδή μέταλλα (π.χ., χρυσού ή αργύρου) προς την ύαλο. Οι λεπτές στρώσεις συνήθως επικαλύπτονται με διαφανές γυαλί για να προστατευτούν από τη φθορά ή την οξείδωση.[37]

# 4.5 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΤΟ ΧΡΩΜΑ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

Σε αυτήν την ενότητα θα αναφερθούμε στο χρώμιο, πιο συγκεκριμένα, λόγω του γεγονότος ότι τα πειράματα διεξήχθησαν με μπουκάλια χρώματος πράσινου.

Το χρώμιο σχηματίζει δύο οξείδια που παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην παρασκευή του γυαλιού : το CrO<sub>3</sub>, χρωμικός ανυδρίτης ή τριοξείδιο του χρωμίου, και το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, βασικό ημιοξειδωτικό χρώμιο. Το CrO<sub>3</sub> έχει πορτοκαλοκόκκινο χρώμα. Με νερό σχηματίζει το χρωμικό οξύ. Αντιδρά με αλκάλια για το σχηματισμό χρωμίτη και διχρωμίτη, παραδείγματα του οποίου είναι το κίτρινο χρωμικό νάτριο, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, και το πορτοκαλί διχρωμικό νάτριο, Na<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O. Σε κυρίως βασική υαλόμαζα είναι δυνατό να διαλυθεί ο χρωμίτης, με τέτοιο τρόπο, ώστε να δώσει κίτρινο η πορτοκαλί χρώμα.[4]

Το οξείδιο του χρωμίου προστίθεται γενικά απευθείας σαν οξείδιο του χρωμίτη, το οποίο περιέχει επίσης σίδηρο, ή σαν χρωμίτης η διχρωμίτης.[1] Ως αντιδραστήρια για την εισαγωγή του χρωμίου, το οξείδιο του χρωμίου ή το εμπορικό διχρωμικό κάλιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν με το ίδιο τελικό αποτέλεσμα, είτε από αναγωγή είτε από θέρμανση. Το πράσινο ημιοξείδιο του χρωμίου έχει την τάση να διαχωρίζεται και είναι δύσκολο να διαλυθεί στο γυαλί. Επιπλέον, μπορεί να προκαλέσει μαύρες πέτρες, συνήθως με πράσινες άκρες. Το διχρωμικό κάλιο είναι πιο βολική πηγή χρωμίου αλλά είναι μάλλον ακριβό. Για φθηνό, πράσινο γυαλί για την παρασκευή μπουκαλιών χρησιμοποιείται συχνά ο χρωμίτης, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.[4]

Το οξείδιο του χρωμίου είναι πολύ δύσκολο χρώμα στη χρήση του, από την στιγμή την οποία το αποτέλεσμα εξαρτάται όχι μόνο από την παρουσία άλλων τροποποιητών αλλά και από την θερμοκρασία στην οποία θερμαίνεται. Έτσι παρουσία μολύβδου, το οξείδιο του χρωμίου δίνει κόκκινα χρώματα σε χαμηλές θερμοκρασίες και καφέ η πράσινο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παρουσία κασσιτέρου δίνει κόκκινα ή ροζ χρώματα. [1]

Το  $Cr_2O_3$  είναι το πιο σταθερό οξείδιο του χρωμίου. Δίδει γκρι – πράσινη σκόνη σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Δεν σχηματίζει ενώσεις με το πυρίτιο και σύμφωνα με τον Ε. Ν. Bunting, τα  $Cr_2O_3$  και SiO<sub>2</sub> είναι πρακτικά αδιάσπαστα στην τήξη. Η διαλυτότητα του

οξειδίου του χρωμίου στο γυαλί είναι γενικά χαμηλή, εκτός όταν το γυαλί έχει υψηλή αλκαλική περιεκτικότητα.[4]

# 4.6 ΆΛΛΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΠΟΥ ΠΡΟΣΔΙΔΟΥΝ ΧΡΩΜΑ ΣΤΟ ΓΥΑΛΙ

# 4.6.1 Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος είναι ένας πολύ χρήσιμος και ισχυρός χρωστικός παράγοντας, παρά το γεγονός ότι μπορεί να είναι μία ανεπιθύμητη ακαθαρσία στην παρασκευή γυαλικών. Ο σίδηρος στη μεταλλική μορφή του δεν μπορεί να παραμείνει σε ισορροπία με το γυαλί και μπορεί να απορριφθεί από αυτό. Ωστόσο οι σιδηρούχες μορφές του είναι μεγάλης σημασίας στην παραγωγή χρωματιστού γυαλιού. Σε αναγωγική κατάσταση μπορεί να συνδυαστεί με χρώμιο για να παραχθεί ένα βαθύ πράσινο γυαλί που χρησιμοποιείται στην παραγωγή των φιαλών οίνου. Χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το θείο (S) και τα σχηματιζόμενα σουλφίδια σιδήρου δίνουν ένα σκούρο κεχριμπαρένιο χρώμα που απαιτείται και ένας αναγωγικός παράγοντας όπως άνθρακας (C) σε σκόνη προστίθεται στην παρτίδα. Το χρώμα του κεχριμπαριού μπορεί να ελεγχθεί μόνο σε στενά όρια μεταβάλλοντας την ποσότητα του άνθρακα, ο οποίος προστίθεται σε σχέση με την ήδη υπάρχουσα ποσότητα άνθρακα στις πρώτες ύλες.[39]

# 4.6.2 Μαγγανιο (Mn)

Μερικές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται από τους παλαιότερους χρόνους στο χρωματισμό του γυαλιού είναι οι ενώσεις μαγγανίου. Τα στοιχεία που βρέθηκαν σε αρχαίο αιγυπτιακό μωβ γυαλί δείχνουν ότι το μαγγάνιο είναι παρών. Το μαγγάνιο στη χαμηλή κατάσταση οξείδωσης του είναι άχρωμο, αλλά είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί από αποχρωστικούς σκοπούς. Οι υαλουργικές βιομηχανίες έχουν όλα αυτά τα χρόνια υποκαταστήσει το μαγγάνιο με νιτρικό νάτριο ή με σελήνιο για να επιτύχουν αποχρωματισμό. Μαγγάνιο χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή του μωβ γυαλιού ώστε να μοιάζει με το χρώμα των κρυστάλλων του υπερμαγγανικού καλίου (KMnO4). Το μωβ χρώμα επιτυγχάνεται με την τρισθενή μορφή του μαγγανίου. Ωστόσο στη δισθενή του κατάσταση μεταδίδει μόνον ένα ασθενές κίτρινο ή καφέ χρώμα που είναι υπεύθυνα για το πράσινο και το πορτοκαλί φθορισμό του γυαλί μαγγανίου.

# 4.6.3 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι επίσης μία πολύ ισχυρή και ευέλικτη χρωστική ουσία όταν χρησιμοποιείται για το χρωματισμό του γυαλιού και η χρήση του μπορεί να επιβεβαιωθεί πολλά χρόνια πίσω. Το πλέον διάσημο αιγυπτιακό μπλε γυαλί, το οποίο ήταν τόσο δημοφιλής κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, έγινε με μια ένωση του χαλκού. Πράσινα και μπλε χρώματα από χαλκό δεν είναι δύσκολο να παραχθούν, αν και η συμπεριφορά του χαλκού σε ένα πυριτικό τήγμα μπορεί να είναι περίπλοκη. Ο χαλκός χρησιμοποιούνταν αφειδώς για την παραγωγή πράσινου γυαλιού. Σήμερα ο χαλκός χρησιμοποιείται για την παραγωγή κυρίως τυρκουάζ-μπλε τόνων.[39]

# 4.6.4 Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο είναι η πιο ισχυρή μπλε χρωστική που χρησιμοποιείται στην υαλουργία και παράγει πλούσια μπλε χρώματα όταν χρησιμοποιείται σε μίγματα που περιέχουν κάλιο, αλλά μπορεί επίσης να δώσει απογρώσεις του ροζ όταν γρησιμοποιείται σε ένα βοριοπυριτικό μείγμα και πράσινο όταν χρησιμοποιείται με ιωδίδια. Δεν υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις για το πότε κοβάλτιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως χρωστική ουσία, αλλά όσον αφορά τα στοιχεία που μπορεί να δει κανείς σε βιτρό παράθυρα πηγαίνει πίσω στον δωδέκατο αιώνα. Το κοβάλτιο δεν χρησιμοποιείται μόνο στην υαλουργία, αλλά επίσης και για την παραγωγή του μπλε στιλβωτικών στον κλάδο της κεραμικής. Η προσθήκη του κοβαλτίου στο μίγμα γυαλιού θα παράξει ένα μπλέ χρώμα που η ένταση του εξαρτάται από τη γυάλινη βάση. Τα βαθύτερα χρώματα των μπλε παράγονται όταν χρησιμοποιείται σε γυαλιά που περιέχουν κάλιο. Οι πολύ μικρές ποσότητες του χρησιμοποιούνται για τις φυσικές διαδικασίες αποχρωματισμού, και η ποσότητα είναι τόσο μικρή που πρέπει να προστεθεί στο μίγμα της παρτίδας με άμμο, καθώς η μικρή ποσότητα κοβαλτίου, εάν εισαχθεί μόνη της δεν θα έχει καμία πιθανότητα να κατανέμηθεί ομοιόμορφα σε ολόκληρη την παρτίδα. Με τον τρόπο αυτό η άμμος δρα ως ένα προ-αναμεμιγμένο αραιωτικό. Είναι αλήθεια ότι οι αποχρωματικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές ποσότητες ώστε να είναι δυνατή η ανάμειξη τους με την άμμο για να καταστεί δυνατή η καλύτερη διασπορά σε όλη την παρτίδα.

# 4.6.5 Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο δεν είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας χρωματισμού αν και χρησιμοποιείται στην παραγωγή του θολού χρωματιστού γυαλιού και σε συνδυασμό με το κοβάλτιο για αποχρωματισμό του γυαλιού που περιέχει μόλυβδο.

# 4.6.6 Χρυσός (Au)

Η χρήση του χρυσού περιορίζεται από έναν παράγοντα μόνο, αυτόν του κόστους. Υπάρχει επίσης άλλο ένα σημείο για να εξετάσει κανείς κατά τη χρήση χρυσού και είναι αυτό του ελέγχου των συνθηκών που απαιτούνται για να παραχθεί το ακριβές επιθυμητό χρώμα στο τελικό αντικείμενο. Ο χρυσός δίνει στο γυαλί ένα πλούσιο ρουμπινί χρώμα σύμφωνα με τους Sam Thompson και Stan Eveson. Το χρώμα αυτό παράγεται συνήθως σε ένα μία παρτίδα γυαλιού μολύβδου όπου ο κασσίτερος(Sn) είναι παρόν. Ο χαλκός είναι μια εναλλακτική λύση για να παραχθεί ρουμπινί γυαλί.[39]

# 4.6.7 Αργυρος (Ag)

Η χρήση του αργύρου για χρωματισμό του γυαλιού δεν έχει τόσο ευρέως διερευνηθεί όσο σε άλλα μέταλλα και οξείδια, αν και αναμένεται να παράγει μία ποικιλία χρωμάτων από καστανό έως κίτρινο. Ωστόσο, το ασήμι χρησιμοποιείται κυρίως για διακοσμητικούς σκοπούς στο γυαλί.

### 4.6.8 Τιτάνιο (Ti)

Όπως και το ασήμι, το οξείδιο του τιτανίου πολύ σπάνια χρησιμοποιείται μόνο του ως χρωστική ουσία για το γυαλί, αλλά χρησιμοποιείται κυρίως για να εντείνει και να φωτίσει άλλες χρωστικές στο γυαλί.[39]



Εικόνα 4.2: Μωσαϊκό φτιαγμένο από διαφορετικού χρώματος κομμάτια γυαλιού

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



# ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων που έγιναν για την εκπόνηση της εργασίας αυτής έγινε χρήση των εξής πρώτων υλών :

- Γυάλινες φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής
- Γυάλινες φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl), > 37% w/v
- Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH)
- Ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- Νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>), 65% w/v
- Θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 95-97% w/v
- Απιονισμένο νερό
- Υπερκαθαρό νερό
- Βρωμιούχο κάλιο (KBr) για την παρασκευή δειγμάτων σε μορφή παστίλιας για το FT-IR

# 5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΣΚΟΝΗΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΜΕΝΗ ΥΑΛΟΜΑΖΑ

# 5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Για να μελετηθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η μέγιστη φθορά στο γυαλί λόγω ακραίων τιμών pH και θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με γυαλί σε μορφή σκόνης.

Με την χρήση τριβέα κονιορτοποιήθηκαν κομμάτια γυαλιών από φιάλες παλιάς και νέας παραγωγής. Εν συνεχεία, χρησιμοποιώντας ζυγό ακριβείας, ζυγίστηκε ποσότητα 2gr σκόνης γυαλιού. Η προζυγισμένη σκόνη τοποθετήθηκε σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως 200ml και προστέθηκε 20ml διαλύματος. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής : HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 1 M όπως επίσης και απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό για σκόνη γυαλιού τόσο παλιάς όσο και νέας παραγωγής. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 500 ml. Οι όγκοι των διαλυμάτων και η μάζα των ουσιών, που μεταγγίσθηκαν στις ογκομετρικές φιάλες, για την παρασκευή των τελικών διαλυμάτων και οι αρχικές τους περιεκτικότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.2 : Περιεκτικ	ότητες, όγκοι	ή μάζες ό	διαλυμά	των που )	χρησιμοποιή <sup>·</sup>	θηκαν (	σκόνη
		γυαλι	ού).				

Διάλυμα	Περιεκτικότητες Πρώτων Vλών	Όγκος ή Μάζα
HNO <sub>3</sub>	65% W/V	34,7 ml
$H_2SO_4$	95-97% w/v	27,93 ml
HCl	>37%	43,10 ml
NaOH	-	20 gr
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	53 gr
Απιονισμένο	-	500 ml
Υπερκαθαρό	-	500 ml

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για να διεξαχθεί το πείραμα στους 60°C απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα. Σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα τοποθετήθηκε γυάλινο δοχείο γεμισμένο μέχρι ενός σημείου με νερό. Το επόμενο βήμα ήταν να βυθιστεί στο νερό το πλαστικό ποτήρι ζέσεως 200ml που εμπεριείχε το μίγμα σκόνης γυαλιού-διαλύματος υποβασταζόμενο από σφικτήρα. Μέσα στο μίγμα βυθίστηκε θερμόμετρο για να ελέγχεται η θερμοκρασία του μίγματος και να παραμένει σταθερή στους 60°C, όπως επίσης και μαγνητάκι ώστε να αναδεύεται το μίγμα. Μετά το πέρας 60min, το μίγμα απομακρύνεται από την θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα και διηθείται. Το διήθημα συλλέγεται σε ειδικά πλαστικά φιαλίδια και σημειώνεται ο όγκος του, ενώ ο ηθμός με την σκόνη που παρακρατείται εισάγεται σε πυριατήριο ώστε να ξηραθεί το γυαλί. Πριν γίνει εισαγωγή στο πυριατήριο η σκόνη ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας και φυλάσσεται για περαιτέρω μελέτη.



Εικόνα 5.1 : Πειραματική διάταξη μελέτης της μέγιστης φθοράς σκόνης γυαλιού κατά την επαφή του με ακραία pH διαλυμάτων και υψηλή θερμοκρασία 60°C.

Για την διεξαγωγή του πειράματος στους -20°C χρησιμοποιούνται πάλι πλαστικά ποτήρια ζέσεως 200ml που περιέχουν το μίγμα σκόνης γυαλιού-διαλύματος. Και αυτήν την φορά προστίθενται 2gr σκόνης γυαλιού και 20ml διαλύματος για κάθε σειρά πειραμάτων. Στην συνέχεια, το πλαστικό ποτήρι ζέσεως με το μίγμα τοποθετείται σε κατάψυξη θερμοκρασίας -20°C και παραμένει εκεί για 60min. Στην διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος το ποτήρι αναδεύεται ανά 10min με κυκλικές κινήσεις χειρονακτικά. Μετά το πέρας της μίας ώρας το περιεχόμενο του πλαστικού ποτηριού ζέσεως αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και μετά διηθείται. Όπως και προηγουμένως, το διήθημα συλλέγεται, ενώ η σκόνη ξηραίνεται στο πυριατήριο και στην συνέχεια ζυγίζεται και

αποθηκεύεται. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται το πλαστικό δοχείο ζέσης με το μίγμα στην κατάψυξη.



# Εικόνα 5.2 : Πλαστικά ποτήρια πληρωμένα με διαλύματα HCl και NaOH και σκόνη γυαλιού πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής κατά την παραμονή τους στην κατάψυξη (-20°C).

Η τοποθέτηση του μίγματος σκόνης γυαλιού-διαλύματος σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως έγινε με σκοπό να μην επηρεαστεί η μέτρηση από το υλικό του περιέκτη σε περίπτωση που αυτό ήταν γυάλινο.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των σκονών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με χρήση κοκκομετρικού αναλυτή με laser τόσο για τις σκόνες νέας παραγωγής όσο και για τις σκόνες παλιάς παραγωγής. Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε με σκοπό να αναπαρασταθούν τα πειραματικά δεδομένα ανά μονάδα επιφάνειας στα διαγράμματα της ατομικής απορρόφησης για κάθε σειρά πειραμάτων. Έτσι, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα : Πίνακας 5.2 : Πίνακας με δεδομένα ειδικής επιφάνειας για την σκόνη γυαλιού παλιάς παραγωγής.

				•			
ID: File: GL-OLD Path: C:\SIZI	ERMU\DATA\		Run No: 5 Rec. No: 2			Measured: 16/1, Analy sed: 16/1, Sour	/2013 11:56ði /2013 11:56ði rce: Analysed
Sampler: Inte Presentation: Modifications	rnal 4OHD : None	Analy sis: Poly disperse			Measured	Beam Obscura Resid	ation: 13.8 % lual: 0.807 %
Conc. = $0.0$ Distribution: $D(v, 0.1) =$ Span = 2.592	366 %Vol /olume 8.40 um E+00	De D[ D( Ur	ensity = 2.600 4, 3] = 82.03 v, 0.5) = 66.9 hif ormity = 8.10	g/cm/3 um 4 um 95E-01		S.S.A.= D[3, 2] D(v, 0.9)	0.1712 m <sup>2</sup> /g = 13.48 um = 181.93 um
Size	Volume	Size	Volume	Size	Volume	Size	Volume
(um)	Under%	(um)	Under%	(um)	Under%	(um)	Under%
0.31	0.00	1.95	3.20	12.21	13.82	76.32	54.77
0.36	0.06	2.28	3.65	14.22	15.84	88.91	60.84
0.42	0.18	2.65	4.14	16.57	18.12	103.58	67.32
0.49	0.34	3.09	4.67	19.31	20.63	120.67	73.94
0.58	0.56	3.60	5.25	22.49	23.34	140.58	80.40
0.67	0.81	4.19	5.89	26.20	26.22	163.77	86.35
0.78	1.09	4.88	6.59	30.53	29.28	190.80	91.51
0.91	1.39	5.69	7.38	35.56	32.54	222.28	95.63
1.06	1.71	6.63	8.29	41.43	36.08	258.95	98.51
1.24	2.05	7.72	9.34	48.27	39.98	301.68	100.00
1.44	2.40	9.00	10.59	56.23	44.34		
1.68	2 79	10.48	12 08	65 51	49.25		

Result: Analysis Table

#### Πίνακας 5.3 : Πίνακας με δεδομένα ειδικής επιφάνειας για την σκόνη γυαλιού νέας παραγωγής.

				-			
ID: File: GL-NEW Path: C:\SIZI	/ ERMU\DATA\		Run No: 6 Rec. No: 1			Measured: 16/1 Analysed: 16/1 Sour	/2013 12:03ìì /2013 12:03ìì rce: Analysed
Sampler: Inte Presentation: Modifications	ernal 4OHD : None		Analysis: F	Poly disperse	Measured	I Beam Obscura Resid	ation: 14.0 % lual: 0.889 %
Conc. = $0.0$ Distribution: $D(v, 0.1) =$ Span = 2.386	407 %Vol Volume 9.55 um E+00	De D[ D( Ur	ensity = 2.600 [4, 3] = 90.73 [v, 0.5) = 77.9 niformity = 7.47	g/cm/3 um 2 um /3E-01		S.S.A.= D[3, 2] D(v , 0.9)	0.1565 m/2/g = 14.75 um = 195.43 um
Size	Volume	Size	Volume	Size	Volume	Size	Volume
(um)	Under%	(um)	Under%	(um)	Under%	(um)	Under%
0.31	0.00	1.95	2.97	12.21	12.45	76.32	49.23
0.36	0.05	2.28	3.36	14.22	14.29	88.91	55.18
0.42	0.15	2.65	3.79	16.57	16.35	103.58	61.76
0.49	0.30	3.09	4.24	19.31	18.61	120.67	68.78
0.58	0.49	3.60	4.74	22.49	21.02	140.58	75.94
0.67	0.72	4.19	5.29	26.20	23.56	163.77	82.84
0.78	0.99	4.88	5.90	30.53	26.23	190.80	89.11
0.91	1.27	5.69	6.59	35.56	29.07	222.28	94.30
1.06	1.58	6.63	7.40	41.43	32.16	258.95	98.04
1.24	1.91	7.72	8.35	48.27	35.59	301.68	100.00
1.44	2.25	9.00	9.50	56.23	39.50		
1.68	2.60	10.48	10.85	65.51	44.01		

Result: Analysis Table

Από τους πίνακες φαίνεται ότι η ειδική επιφάνεια για την σκόνη γυαλιού παλιάς παραγωγής είναι 0,1712 m<sup>2</sup>/gr ενώ για την σκόνη νέας παραγωγής είναι 0,1565 m<sup>2</sup>/gr. Το γεγονός ότι η σκόνη παλιάς παραγωγής έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από αυτήν της νέας παραγωγής μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη την πρότερη έκθεση των γυάλινων φιαλών παλιάς παραγωγής (από τις οποίες παράγεται η σκόνη) σε περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση του υλικού και κατά συνέπεια την ευκολία με την οποία αυτό μπορεί να κονιορτοποιηθεί.

Σε όλα τα δείγματα που λήφθηκαν πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH με την χρήση φορητού πεχάμετρου. Παρακάτω καταγράφονται τα pH, που μετρήθηκαν, και τα ιόντα που περιείχαν τα τελικά διαλύματα. Επίσης, γίνεται η γραφική αναπαράσταση τους.



Εικόνα 5.3 : Επιτραπέζιο πεχάμετρο

Για την διεξαγωγή του πειράματος στους  $60^{\rm o}{\rm C}$ δίνονται οι παρακάτω πίνακες και το γράφημα :

Πίνακας 5.4 : Καταγραφή των pH των διηθημάτων από την επεξεργασία γυαλιού παλιάς και νέας
παραγωγής στους 60°C.

	Διήθημα σκόνης παλιάς παραγωγής	Διήθημα σκόνης γυαλιού νέας παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	0,1	0,1
$H_2SO_4$	0,1	0,2
HCl	0,1	0,1
NaOH	13,3	13,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,6	10,4
Απιονισμένο	8,9	8,8
Υπερκαθαρό	9,1	8,8



Εικόνα 5.4 : Απεικόνιση των pH των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής στους 60°C.

Παρατηρείται ότι το pH των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής στους 60°C είναι ουσιαστικά το ίδιο, αφού μεταβάλλεται ελάχιστα ή και καθόλου.

	ΔΙΗΘΗΜΑ ΣΚΟΝΗΣ	ΔΙΗΘΗΜΑ ΣΚΟΝΗΣ
	ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ	ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
	ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	
HNO <sub>3</sub>	0,79	0,79
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,79	0,63
HCl	0,79	0,79
NaOH	5,01*10 <sup>-14</sup>	6,31*10 <sup>-14</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,51*10 <sup>-11</sup>	3,98*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	1,26*10 <sup>-9</sup>	1,58*10 <sup>-9</sup>
Υπερκαθαρό	7,94*10 <sup>-10</sup>	1,58*10 <sup>-9</sup>

Πίνακας 5.5 : Καταγραφή των υδρογονοκατιόντων [Η<sup>\*</sup>] των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής στους 60°C.

Τα ιόντα των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού είναι ελαφρώς αυξημένα στην περίπτωση της σκόνης από φιάλες νέας παραγωγής για τα διαλύματα NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, απιονισμένου και υπερκαθαρού νερού. Για την διεξαγωγή του πειράματος στους -20°C δίνονται οι παρακάτω πίνακες και το γράφημα :

	Διήθημα σκόνης παλιάς παραγωγής	Διήθημα σκόνης γυαλιού νέας παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	0,3	0,4
$H_2SO_4$	0,4	0,5
HCl	0,4	0,4
NaOH	13,1	13,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,5	10,4
Απιονισμένο	7,9	7,5
<b>Υπερκαθαρό</b>	8	7,7

Πίνακας 5.6 : Καταγραφή των pH των διηθημάτων από την επεξεργασία γυαλιού παλιάς και νέας
παραγωγής στους -20°C.



Εικόνα 5.5 : Απεικόνιση των pH των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής στους -20°C.

Παρατηρείται ότι το pH των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής στους -20°C είναι ουσιαστικά το ίδιο, αφού μεταβάλλεται ελάχιστα ή και καθόλου.

	ΔΙΗΘΗΜΑ ΣΚΟΝΗΣ	ΔΙΗΘΗΜΑ ΣΚΟΝΗΣ
	ΓΥΑΛΙΟΥ ΠΑΛΙΑΣ	ΝΕΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
	ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	
	0.50	0.40
HINO3	0,50	0,40
$H_2SO_4$	0,40	0,32
HCl	0,40	0,40
NaOH	7,94*10 <sup>-14</sup>	7,94*10 <sup>-14</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,16*10 <sup>-11</sup>	3,98*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	1,26*10 <sup>-8</sup>	3,16*10 <sup>-8</sup>
Υπερκαθαρό	1*10 <sup>-8</sup>	2*10 <sup>-8</sup>

Πίνακας 5.7 : Καταγραφή των υδρογονοκατιόντων [Η<sup>+</sup>] των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής στους -20°C.

Τα ιόντα των διηθημάτων από την επεξεργασία σκόνης γυαλιού είναι ελαφρώς αυξημένα στην περίπτωση της σκόνης από φιάλες νέας παραγωγής για τα διαλύματα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, απιονισμένου και υπερκαθαρού νερού. Αντίθετα, παρατηρείται ελαφρά μείωση των υδρογονοκατιόντων στην περίπτωση της σκόνης γυαλιού από φιάλες νέας παραγωγής για τα διαλύματα HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

# 5.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΕΤΑΙ ΑΠΟ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΜΕΝΗ ΥΑΛΟΜΑΖΑ

Για να είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός της σκόνης που προέκυψε από τις φιάλες πράσινου χρώματος αλλά και των διαλυμάτων στις οποίες παρέμειναν οι σκόνες έγινε χρήση των παρακάτω μεθόδων ενόργανης χημικής ανάλυσης :

- > Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)
- ≻ FT-IR
- z-δυναμικό

# 5.2.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

# 5.2.1.1 Γενικά

Η AAS βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στην θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.[27] Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μεταλλοκατιόντων.[28]

Μεταξύ των ατόμων σε διεγερμένη κατάσταση  $N_j$  και αυτών που βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση  $N_0$ ισχύει μία κατανομή κατά Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_0} = \left(\frac{g_j}{g_0}\right) \exp(-E_j / kT)$$

όπου  $g_j, g_0 =$  στατιστικά βάρη, δηλώνουν την πολλαπλότητα, δηλαδή διαφορά στο spin των ηλεκτρονίων.

 $E_j = ενέργεια διέγερσης.$ 

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι αυξανομένης της θερμοκρασίας και μειούμενης της ενέργειας διέγερσης των στοιχείων, αυξάνεται ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς αυτά που βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση  $(N_i/N_0)$ .

Επειδή οι μετρήσεις εκπομπής και απορρόφησης σε φλόγα γίνονται συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από 3000K, τα περισσότερα άτομα βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Όταν ένα διάλυμα του δείγματος περνάει μέσα από μία φλόγα με την βοήθεια καταλλήλων αερίων, αφού προηγουμένως εκνεφωθεί, πραγματοποιούνται μία σειρά από αλληλοσυνδεόμενες διεργασίες, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω :

Εξάτμιση : [MeX]  $\leftrightarrow$  MeX

 $\Delta$ ιάσταση : MeX  $\leftrightarrow$  Me + X ατομοποίηση

Διέγερση : Me ↔ Me<sup>\*</sup>

Iονισμός : Me ↔ Me<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>

όπου Me = μεταλλοκατιόν,

Χ = ανιόν του μορίου [MeX].

Στην αρχή εξατμίζεται ο διαλύτης και προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα, κατόπιν διίστανται τα μόρια σε άτομα (ατομοποίηση). Ένα κλάσμα των ατόμων διεγείρεται από την θερμότητα της φλόγας, ενώ μερικά από τα σχηματιζόμενα άτομα ιονίζονται και δίνουν κατιόντα και ηλεκτρόνια.

Στην AAS η διέγερση των ατόμων επιτυγχάνεται με μία εξωτερική πηγή. Από την θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται η διάσταση των μορίων σε άτομα, όπως εν μέρει και ο βαθμός ιονισμού. Στην AAS ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, διότι οδηγεί σε ιοντικά φάσματα που διαφέρουν από τα ατομικά. Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζεται το ποσοστό ιονισμού μερικών αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, απαραιτήτων στην παραγωγή μερικών ειδών γυαλιού, σε διάφορες φλόγες, το οποίο έχει υπολογισθεί με την εξίσωση Saha.

Πίνακας 5.8 : Ποσοστό ιονισμού μετάλλων μερικών αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, απαραιτήτων στην παραγωγή μερικών ειδών γυαλιού, σε διάφορες φλόγες.

Μέταλλο	Δυναμικό Ιονισμού (eV)	Προπάνιο – Αέρας (2200 K)	Ακετυλένιο – Αέρας (2450 Κ)	Ακετυλένιο – Διοξείδιο του αζώτου (3200 K)
Νάτριο	5,12	1,1	5	78
Κάλιο	4,32	9	33	98,3
Ασβέστιο	6,09	0,2	1,0	39

Ο βαθμός ιονισμού x, δηλαδή ο λόγος των ιονισμένων ατόμων  $N^+$  προς τα άτομα στην θεμελιώδη κατάσταση  $N_0$ , δίνεται κατ' εκτίμηση από την εξίσωση :

$$x = N^+ / N_0 = (K_{10V\tau} / P)^{1/2}$$

όπου P = μερική πίεση των ιονισμένων και μη ιονισμένων μεταλλικών ατόμων στη φλόγα. Το μέγεθος αυτό είναι ανάλογο με την συγκέντρωση των ατόμων στο διάλυμα.

 $K_{\text{10nt.}} = \eta$  σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ιονισμού.

$$K_{\iota o \nu \tau .} = \frac{[Me^+] \cdot [e^-]}{[Me]}$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι βαθμός ιονισμού εξαρτάται από την συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα, αυξανόμενος με την ελάττωση της συγκέντρωσης του. Επίσης, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας και την ελάττωση του δυναμικού ιονισμού του μετάλλου, λόγω της εξάρτησης του βαθμού ιονισμού από την σταθερά ισορροπίας  $K_{tovt}$ .

Ο βαθμός ιονισμού ενός στοιχείου υπολογίζεται επακριβώς από την εξίσωση SAHA. Στην AAS, όπως προαναφέρθηκε, ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο και περιορίζεται με την χρήση φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας ή προσθήκη περίσσειας ενός ευκολότερα ιοντιζόμενου μετάλλου, π.χ. Κ ή La το οποίο παράγει υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην φλόγα , δηλαδή υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων [e<sup>-</sup>], οπότε μειώνεται ο ιονισμός του αρχικού μετάλλου [Me<sup>+</sup>] για να διατηρηθεί σταθερή η K<sub>ιοντ</sub>.[27]

Η επεξεργασία του δείγματος εξαρτάται από το στοιχείο που προσδιορίζεται, το υλικό (μήτρα) στο οποίο βρίσκεται και την μέθοδο ατομοποίησης. Όταν χρησιμοποιείται φούρνος γραφίτη δεν χρειάζεται χημική κατεργασία του δείγματος ενώ στην ατομοποίηση με φλόγα αυτό πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο διαλύτη. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με την βοήθεια καμπύλης αναφοράς.[28] Σύμφωνα με την θεωρία, η ατομική απορρόφηση πρέπει να ακολουθεί τον νόμο του Beer, που προβλέπει άμεση αναλογία της απορρόφησης και της συγκέντρωσης. Ωστόσο, στην πράξη παρατηρούνται συχνά αποκλίσεις από την γραμμικότητα και δεν θα πρέπει να πραγματοποιείται μέτρηση ατομικής απορρόφησης, χωρίς προηγουμένως να ελεγχθεί αν υπάρχει αυτή η γραμμικότητα.

Έτσι πρέπει περιοδικά να χαράσσεται μία καμπύλη βαθμονόμησης στην περιοχή των αναμενόμενων συγκεντρώσεων του αναλύτη στο δείγμα. Ακόμη, επειδή ο αριθμός των μη ελεγχόμενων μεταβλητών κατά την ατομοποίηση και την μέτρηση της απορρόφησης είναι αρκετά μεγάλος, δεν πρέπει να βασιζόμαστε στην μέτρηση ενός μόνου πρότυπου διαλύματος, όταν κάνουμε τέτοιες μετρήσεις.[62]

Στην ατμοποίηση με φλόγα, τα δείγματα πρέπει προηγουμένως να διαλυτοποιηθούν στον κατάλληλο διαλύτη. Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως οξέα, όπως υδροχλωρικό οξύ, θειικό οξύ και νιτρικό οξύ, τα οποία όμως πρέπει να έχουν καθαρότητα αναλυτικού αντιδραστηρίου (p.a.), για να μην περιέχουν μέταλλα, που προέρχονται από την παρασκευή τους.

Με την AAS μπορούν να προσδιοριστούν 70 περίπου στοιχεία με όριο ανίχνευσης 0,01 – 10 ppm. Με την φασματομετρία ατομικής απορρόφησης επιτυγχάνεται επαναληψιμότητα τψν μετρήσεων της τάξης του 0,5 – 2%. Η AAS δεν ενδείκνυται όμως για τα στοιχεία : Zr, Hf, Nb, Ta, Re, U λόγω του σχηματισμού οξειδίων και καρβιδίων τους και για τα αμέταλλα H, N, O. Ο φώσφορος και το θείο μπορούν να προσδιοριστούν έμμεσα.



Εικόνα 5.6 : Συσκευή φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

Η AAS χρησιμοποιείται για αναλύσεις :

- 1. νερών, υγρών αποβλήτων, υγρών επιμεταλλώσεως
- 2. εδαφών
- 3. μεταλλουργικών προϊόντων
- 4. πολύτιμων μετάλλων
- 5. πρώτων υλών
- 6. φαρμάκων, κεραμικών, καλλυντικών και για τον
- 7. έλεγχο περιβάλλοντος.[27]

# 5.2.1.2 Αποτελέσματα και σχόλια AAS

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις ιόντων Si και Ca ανά μονάδα επιφάνειας σκόνης γυαλιού που μετρήθηκαν στα διηθήματα, τα οποία προέκυψαν μετά την παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για μία ώρα υπό συνεχή ανάδευση. Σκοπός του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του πυριτίου και του ασβεστίου είναι η μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού φθοράς του γυαλιού.

Πίνακας 5.9 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm² επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που
προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα
διαλύματα στους 60°C για μία ώρα.

	Διήθημα από φιάλη νέας παραγωγής	Διήθημα από φιάλη παλιάς παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	0,00547	0,00741
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,00342	0,00239
HCI	0,00456	0,00542
NaOH	2,53355	1,13901
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,66773	0,43078
Απιονισμένο	0,03885	0,05823
Υπερκαθαρό	0,02978	0,02792



Εικόνα 5.7 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για μία ώρα.

Γίνεται αντιληπτό ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου ανά μονάδα επιφάνειας παρατηρείται στο δείγμα NaOH νέας παραγωγής, ενώ η μικρότερη στο δείγμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παλιάς παραγωγής. Γενικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα διηθήματα της παλιάς παραγωγής.

Πίνακας 5.10 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για μία ώρα.

	Διήθημα από φιάλη νέας παραγωγής	Διήθημα από φιάλη παλιάς παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	0,121725	0,158586
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,021246	0,067465
HCI	0,057188	0,089369
NaOH	3,2*10 <sup>-6</sup>	3,5*10 <sup>-6</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,7*10 <sup>-5</sup>	2,2*10 <sup>-5</sup>
Απιονισμένο	0,00122	0,00046
Υπερκαθαρό	8,1*10 <sup>-5</sup>	0,000589



Εικόνα 5.8 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για μία ώρα.

Φαίνεται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου ανά μονάδα επιφάνειας παρατηρείται στο δείγμα HNO<sub>3</sub> παλιάς παραγωγής, ενώ η μικρότερη στο δείγμα NaOH νέας παραγωγής. Στην περίπτωση αυτή μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυτωμένου ασβεστίου παρουσιάζονται στα όξινα διαλύματα και ειδικότερα σε αυτά που προέρχονται από γυαλί παλιάς παραγωγής.

Αντίστοιχα, για διηθήματα που προέκυψαν μετά την παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για μία ώρα και υπό σταδιακή ανάδευση διαμορφώθηκαν οι εξής πίνακες :

# Πίνακας 5.11 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για μία ώρα.

	Διήθημα από φιάλη νέας παραγωγής	Διήθημα από φιάλη παλιάς παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	0,00072	0,001047
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,000526	0,000654
HCI	0,000969	0,00085
NaOH	0,015638	0,014491
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,013174	0,022537
Απιονισμένο	0,016579	0,022079
Υπερκαθαρό	0,014752	0,021687



Εικόνα 5.9 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για μία ώρα.

Όπως φαίνεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου ανά μονάδα επιφάνειας παρατηρείται στο δείγμα  $Na_2CO_3$  παλιάς παραγωγής, ενώ η μικρότερη στο δείγμα  $H_2SO_4$  νέας παραγωγής. Όπως και στα δείγματα που κατεργαστήκαν στους 60 °C έτσι και σε αυτά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλύτωσης πυριτίου παρουσιάζονται στα βασικά και ουδέτερα διαλύματα και σε αυτά που το δείγμα ήταν γυαλί παλιάς παραγωγής. Συνολικά όμως οι τιμές διαλύτωσης είναι μικρότερες, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στους -20 °C αναστέλλεται το φαινόμενο.

Πίνακας 5.12 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm² επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που
προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα
διαλύματα στους -20°C για μία ώρα.

	Διήθημα από φιάλη νέας παραγωγής	Διήθημα από φιάλη παλιάς παραγωγής
HNO <sub>3</sub>	0,003246	0,003379
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003732	0,003315
HCI	0,002952	0,003189
NaOH	0,00127	0,00028
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,000649	0,000218
Απιονισμένο	0,000335	0,000154
Υπερκαθαρό	0,000258	7,5*10 <sup>-5</sup>



Εικόνα 5.10 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας σκόνης γυαλιού από διηθήματα που προέκυψαν μετά από παραμονή σκόνης γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για μία ώρα.

Όπως φαίνεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου ανά μονάδα επιφάνειας παρατηρείται στο δείγμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> νέας παραγωγής, ενώ η μικρότερη στο δείγμα υπερκαθαρού παλίας παραγωγής. Και στην περίπτωση αυτή μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυτωμένου ασβεστίου παρουσιάζονται στα όξινα διαλύματα και ειδικότερα σε αυτά που προέρχονται από γυαλί παλιάς παραγωγής

Όπως και στην περίπτωση του πυριτίου έτσι και για το ασβέστιο το φαινόμενο της φθοράς αναστέλλεται σε χαμηλές θερμοκρασίες αφού οι τιμές διαλύτωσης ασβεστίου ανά μονάδα επιφάνειας είναι μικρότερες.

# 5.2.2 Μέθοδος φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

### 5.2.2.1 Γενικά

Η φασματομετρία υπερύθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.[27] Αυτές οι διεγέρσεις δόνησης, περιστροφής αλλά και παραμόρφωσης γίνονται στην βασική ηλεκτρονική κατάσταση (S<sub>0</sub>). Τα φάσματα του υπερύθρου χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην Οργανική Χημεία για την εύρεση της σύνταξης, με βάση τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων ομάδων και για την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων. [3]

Η υπέρυθρη περιοχή καλύπτει το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ 0,8 – 300 μm, δηλαδή βρίσκεται ανάμεσα στην ορατή περιοχή και στην περιοχή των μικροκυμάτων. Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος διακρίνεται σε τρεις περιοχές :

- 1. το εγγύς IR (near IR, N.I.R.) (800 nm ή 0,8μm έως 2,5μm)
- 2. το κύριο IR (middle IR, M.I.R.) (2,5μm έως 50μm)
- 3. το άπω IR (far IR, F.I.R.) (50μm έως 1000μm)[27]

Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR-active) είναι μόνον αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μία διαρκή διπολική ροπή, όπως στα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα, ή τα μόρια εκείνα που αλλάζει η διπολική ροπή κατά την διάρκεια και της περιστροφικής και της δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής η δόνησης επιτυγχάνεται μόνον σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με την συχνότητα του δίπολου. [27] Αν ένα διατομικό μόριο (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), δεν εμφανίζει διπολική ροπή, τότε δεν διεγείρεται η περιστροφή και η δόνηση του με απορρόφηση ακτινοβολίας και άρα είναι αδρανές στην υπέρυθρη φασματοφωτομετρία. [3]

Ακόμα και ένα απλούστατο μόριο μπορεί να δώσει ένα πολύ περίπλοκο φάσμα. Ο χημικός εκμεταλλεύεται από αυτή την πολυπλοκότητα όταν συγκρίνει το φάσμα από ένα άγνωστο δείγμα με εκείνο ενός αυθεντικού. Μια συσχέτιση κορυφή με κορυφή είναι η εξαιρετική απόδειξη ταυτότητας. Είναι απίθανο δύο δείγματα, εκτός αν είναι εναντιομερή, να δώσουν ακριβώς το ίδιο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Παρά το γεγονός ότι το φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό ενός ολόκληρου μορίου, είναι αλήθεια ότι ορισμένες ομάδες ατόμων δίνουν ίδιες ή κοντινές κορυφές στην ίδια συχνότητα ασχέτως από την δομή του υπόλοιπου μορίου. Η διατήρηση αυτών των χαρακτηριστικών κορυφών επιτρέπουν στο χημικό να αποκτήσει χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή με απλό έλεγχο και αναφορά σε γενικευμένα διαγράμματα χαρακτηριστικών ομάδων συχνοτήτων. Θα μπορούσε κανείς να βασιστεί σε μεγάλο βαθμό σε αυτές τις χαρακτηριστικές ομάδες συχνοτήτων.[63]

Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου που χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, για την διαλεύκανση της δομής μίας ένωσης, δηλαδή για την φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξη τους στο χώρο, δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) μίας ουσίας.

Από την άλλη μεριά επειδή το ποσό της απορροφημένης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες και ως προς την συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μίας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού.[27]

Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία μετράται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από την ουσία που μελετάται. Κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων, τα άτομα των οποίων συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς όμοιους με ελατήρια.[57]

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων από τους οποίους οι βασικότεροι είναι :

- i. Οι δονήσεις τάσεις (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού.
- Οι δονήσεις κάμψης (bending vibrations) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.
- Δονήσεις σείσης (wagging vibrations) παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.
- Οι δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
- Οι δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
- Vi. Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations) παράγονται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.

Έτσι αν περάσουν από ένα δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας θα εμφανιστούν στο IR φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης και θα προκύψουν πληροφορίες για την φύση των ατόμων στο μόριο, την διάταξη τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν (δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου). Οι κυριότερες δονήσεις που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ενός μορίου είναι οι δονήσεις τάσης (ν), κάμψης (δ) και ψαλιδισμού (σ).[27]

Στα υπέρυθρα φάσματα, γενικά, διακρίνονται δύο φασματικές περιοχές : η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων (4000 – 1400 cm<sup>-1</sup>) και η περιοχή αποτυπώσεως (1400 – 400 cm<sup>-1</sup>). Στην πρώτη περιοχή οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από την δόνηση ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Οι δονήσεις αυτές αντιπροσωπεύουν δονήσεις θεμελιώδους τάσης ν και είναι με προσέγγιση ανεξάρτητες της επίδρασης του υπολοίπου μορίου. Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών μονάδων των μορίων. Στην περιοχή της αποτύπωσης οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.[57,58]

Κατά την μελέτη των φασμάτων πραγματοποιείται, αρχικά, αναγνώριση των δραστικών μονάδων που υπάρχουν στο μόριο με την βοήθεια ειδικών πινάκων. Οι πίνακες αυτοί δίνουν τις αναμενόμενες περιοχές συχνοτήτων και έντασης για κάθε δραστική ομάδα.[27]

Τα δονητικά φάσματα λαμβάνονται με το φασματόμετρο FT-IR, το οποίο έχει ως βάση λειτουργίας του το συμβολόμετρο Michelson. Το συμβολόμετρο Michelson χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα, του οποίου η μαθηματική επεξεργασία (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR.

Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή.



Εικόνα 5.11 : Σχηματικό διάγραμμα του συμβολομέτρου Michelson.

Όλα τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson, όπως αυτό που φαίνεται στην παραπάνω εικόνα. Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης όπου είναι φτιαγμένος από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr και το 50% της ακτινοβολίας ανακλάται και το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή. Ο διαχωριστής

είναι τοποθετημένος σε γωνία 45°, ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστες οι εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που ανακλάται, όσο και εκείνου που διαπερνά.[67]

Η ακρίβεια των ποσοτικών μετρήσεων με φασματοφωτομετρία FT-IR είναι μικρή (5 – 10%) και περιορίζεται από την χαμηλή ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας, δηλαδή μικροί συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας και από την δυσκολία να ορίσουμε μία πραγματική γραμμή αναφοράς.

Οι κυριότερες εφαρμογές της είναι :

- Η διαλεύκανση της δομής οργανικών και ορισμένων ανόργανων ενώσεων.
- Ο έλεγχος καθαρότητας ουσιών.
- Η οργανική ποσοτική ανάλυση στην χημική βιομηχανία.
- Συνεχής παρακολούθηση αερίων ρύπων (π.χ. CO, CO<sub>2</sub>) με τα μη διασπείροντα φασματόμετρα IR.

Με το ενσωματωμένο λογισμικό ερμηνείας φασμάτων χημικών ενώσεων που διαθέτουν τα σύγχρονα FTIR και σύγκρισή τους με βιβλιοθήκες τουλάχιστον 10000 φασμάτων οργανικών και ανόργανων ενώσεων, είναι δυνατή η γρήγορη ποιοτική ανάλυση διαφόρων πολύπλοκων στερεών, υγρών ή αερίων μιγμάτων.[27] Με την χρήση φασματόμετρων IR και FT-IR γίνεται ταυτοποίηση μίας ουσίας και έλεγχος για την καθαρότητα της, γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται στον τομέα της έρευνας σε πολλά εργαστήρια, όπως : φωτοοξειδωαναγωγικής μετατροπής και αποθήκευσης ηλιακής ενέργειας, μεμβρανών και οργανικής και βιοοργανικής χημείας.[28]

Κλείνοντας την ενότητα αυτή, αξίζει να αναφέρουμε τα πλεονεκτήματα των FTIR οργάνων έναντι των συμβατικών IR διασποράς. Αυτά είναι :

- Ταχύτητα. Η μέτρηση με την τεχνική FTIR γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα.
- Ευαισθησία, λόγω της χρήσης πολύ πιο ευαίσθητων ανιχνευτών και πολύ υψηλότερης οπτικής απόδοσης.
- Μηχανική απλούστευση, αφού το κινούμενο κάτοπτρο του συμβολομέτρου είναι το μόνο κινητό εξάρτημα του οργάνου και υπάρχει μικρή πιθανότητα μηχανικών βλαβών.
- Εσωτερική βαθμονόμηση, η οποία επιτρέπει στο όργανο FTIR να αυτοβαθμονομείται.[27]

### Μέθοδος Μέτρησης

Το φάσμα υπερύθρου των πολυμερών καταγράφεται με την μέθοδο δισκίου βρωμιούχου καλίου (KBr). Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο, μικρή ποσότητα σκόνης γυαλιού αναμιγνύεται και λειοτριβείται σε ιγδίο αχάτη με ποσότητα KBr (0,6 gr KBr και 0,004gr γυαλιού, αναλογία περίπου 1:150). Οι ποσότητες βρωμιούχου καλίου και γηρασμένου γυαλιού ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων, ώστε να επιτυγχάνεται η απαιτούμενη ακρίβεια. Το μίγμα, εν συνεχεία, ομογενοποιείται στο ιγδίο αχάτη και έτσι προκύπτει λεπτή σκόνη. Για να γίνει δυνατή η παρασκευή δισκίων, η προκύπτουσα λεπτή σκόνη μεταφέρεται σε κατάλληλο καλούπι όπου και πραγματοποιείται η μετατροπή της σε παστίλια πάχους 1mm με την βοήθεια πρέσας (ασκούμενη πίεση περίπου 10 tn, χρόνος περίπου 1 min). Η ανάμειξη και μορφοποίηση του δισκίου γίνεται σε μικρό χρονικό διάστημα προκειμένου να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το υγροσκοπικό KBr. Τέλος, οι παραγόμενες παστίλιες αποθηκεύονται σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την εισαγωγή τους στο όργανο του FTIR, όπου θα γίνει και η μέτρηση.



Εικόνα 5.12 : Η πρέσα που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δισκίων από την γηρασμένη σκόνη γυαλιού.

Οι μετρήσεις γίνονται μέσω φασματογράφου υπερύθρου JASCO FTIR – 4200. Διαθέτει υψηλής έντασης κεραμική πηγή φωτός και ανιχνευτή DLATGS με στοιχείο Peltier για την διατήρηση της βέλτιστης θερμοκρασίας με σκοπό την εξασφάλιση σταθερότητας και ακρίβειας στις μετρήσεις. [28] Το προς μέτρηση δισκίο τοποθετείται με ειδικό δειγματοφορέα στο εσωτερικό του φασματογράφου. Τα φάσματα εκφράζονται ως διαγράμματα διαπερατότητας (transmittance, T %) – κυματαριθμού (wavenumber, cm<sup>-1</sup>), ενώ το φάσμα που μετράται ανήκει στην περιοχή 350 – 7800 cm<sup>-1</sup>. Πριν την κάθε σειρά μετρήσεων γίνεται μέτρηση του φάσματος υποβάθρου (background) στην περιοχή 350 – 7800 cm<sup>-1</sup>. Ο έλεγχος των παραμέτρων της μέτρησης και η λήψη των μετρήσεων γίνονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τον φασματογράφο.[59]

Με την μέθοδο αυτή μελετήθηκε σκόνη :

- Από μη επεξεργασμένες γυάλινες φιάλες παλιάς και νέας παραγωγής
- Από λειοτριβημένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που υπέστη επιταχυνόμενη γήρανση με διάλυμα HNO<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία 60°C και -20°C για 1h.
- Από λειοτριβημένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που υπέστη επιταχυνόμενη γήρανση με διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, σε θερμοκρασία 60°C και -20°C για 1h.
- Από λειοτριβημένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που υπέστη επιταχυνόμενη γήρανση με διάλυμα HCl, σε θερμοκρασία 60°C και -20°C για 1h.

- Από λειοτριβημένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που υπέστη επιταχυνόμενη γήρανση με διάλυμα NaOH, σε θερμοκρασία 60°C και -20°C για 1h.
- Από λειοτριβημένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που υπέστη επιταχυνόμενη γήρανση με διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία 60°C και -20°C για 1h.
- Από λειοτριβημένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που υπέστη επιταχυνόμενη γήρανση με απιονισμένο νερό, σε θερμοκρασία 60°C και -20°C για 1h.
- Από λειοτριβημένο γυαλί παλιάς και νέας παραγωγής, που υπέστη επιταχυνόμενη γήρανση με υπερκαθαρό νερό, σε θερμοκρασία 60°C και -20°C για 1h.

# 5.2.2.2 Αποτελέσματα και σχόλια FT-IR

Σκοπός των μετρήσεων FTIR ήταν η παρακολούθηση των χημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στο γυαλί των φιαλών, κατά την θερμική επεξεργασία τους στην θερμοκρασία των 60°C και -20°C σε ακραία pH και σε συγκεκριμένους χρόνους.

Τα διαγράμματα στις εικόνες 16-20 μας δείχνουν τα φάσματα της σκόνης γυάλινων φιαλών, που προέκυψαν κατά την μέτρηση με την παρούσα μέθοδο. Για παραμονή στους 60°C για 1 ώρα και επίδραση στις σκόνες γυαλιών παλιάς και νέας παραγωγής διαφόρων διαλυμάτων προκύπτουν τα παρακάτω δύο διαγράμματα :



Εικόνα 5.13 : Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους 60° C για 1h υπό ανάδευση



Εικόνα 5.14 : Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους 60° C για 1h υπό ανάδευση.

Για παραμονή των σκονών από γυαλί στους -20°C για χρονικό διάστημα 1 ώρας και επίδραση στις σκόνες γυαλιών παλιάς και νέας παραγωγής διαφόρων διαλυμάτων προκύπτουν τα παρακάτω δύο διαγράμματα :



Εικόνα 5.15 : Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους -20° C για 1h με σταδιακή ανάδευση.



Εικόνα 5.16 : Φάσμα FTIR σκονών που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής και οι οποίες παρέμειναν στους -20° C για 1h με σταδιακή ανάδευση

Στα φάσματα των γυαλιών αναφοράς (νέας και παλιάς παραγωγής) παρατηρούνται τρεις κύριες συχνότητες στα 467 cm<sup>-1</sup>, στα 775 cm<sup>-1</sup> και μία διευρυμένη συχνότητα μεταξύ 1000-1100 cm<sup>-1</sup>. Οι συχνότητες αυτές επαναλαμβάνονται σε όλα τα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία τόσο για τις σκόνες γυαλιών νέας παραγωγής όσο και για τις σκόνες γυαλιών παλιάς παραγωγής. Στα φάσματα των γυαλιών που έχουν επεξεργαστεί με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> εμφανίζεται μία ακόμη κορυφή στα ~1430 cm<sup>-1</sup>.

Η κορυφή στα 467 cm<sup>-1</sup> μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις των δεσμών κάμψης (bending stress) Si-O και η κορυφή στα 775 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στις δονήσεις των συμμετρικών δεσμών Si-O-Si οι οποίοι παρατηρούνται κανονικά στα 800 cm<sup>-1</sup> αλλά μεταφέρεται σε χαμηλότερες συχνότητες σε γυαλιά που περιέχουν αλκάλια. Η διευρυμένη κορυφή μεταξύ 1000-1100 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στις δονήσεις των ασύμμετρων δεσμών Si-O. Στα δείγματα του επεξεργασμένου γυαλιού η συχνότητα αυτή μεταφέρεται γύρω από τα 970 cm<sup>-1</sup> όπου ο κυματαριθμός αυτός αντιστοιχεί στις δονήσεις των δεσμών Si-OH. Τέλος η κορυφή στα ~1430 cm<sup>-1</sup> που εμφανίζεται μόνα στα δείγματα που έχουν επεξεργαστεί με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και μόνο στους 60°C αποδίδεται στον διπλό δεσμό C=O.

Από τα σχήματα είναι προφανές πως τα διαλύματα είχαν επιπτώσεις πάνω στα δείγματα των γυάλινων φιαλών. Τα όξινα διαλύματα των HCl, HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δείχνουν να μην επιδρούν σημαντικά στους χαρακτηριστικούς κυματαριθμούς που σχετίζονται με το κύριο πυριτικό δίκτυο. Αντίθετα με τα αλκαλικά διαλύματα των Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH οι πυριτικές ομάδες καθώς και οι τροποποιητές αλλοιώνονται (modifier ions) και οι εντάσεις των κορυφών μειώνονται ενώ εξαφανίζονται οι κορυφές που σχετίζονται με το νερό και τα OH ενώ εμφανίζονται κυματαριθμοί ανθρακικών. Τέλος παρατηρείται μετατόπιση της συχνότητας στα 467 cm<sup>-1</sup> σε χαμηλότερες συχνότητες κοντά στα 450 cm<sup>-1</sup>. [61,62].

# 5.2.3 Ζ-δυναμικό

### 5.2.3.1 Γενικά

Το z-δυναμικό είναι ο επιστημονικός όρος του ηλεκτροκινητικού δυναμικού σε κολλοειδή συστήματα.[64] Στην γλώσσα της χημείας, συνήθως συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα ζήτα, ως εκ τούτου z-δυναμικό. Από θεωρητική άποψη, το z-δυναμικό είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του μέσου διασποράς και του σταθερού στρώματος υγρού, που συνδέονται με την διασπορά των σωματιδίων.

Η τιμή των 25mV (θετική η αρνητική) μπορεί να λαμβάνεται ως οριακή τιμή, που χωρίζει επιφάνειες χαμηλής φόρτισης από πολύ φορτισμένες επιφάνειες.

Η σημασία του z-δυναμικού είναι ότι σχετίζεται με την σταθερότητα των κολλοειδών διασπορών (π.χ. πολυβιταμινούχο σιρόπι). Το z-δυναμικό δείχνει τον βαθμό της απώθησης των γειτονικών σωματιδίων, όπως τα φορτισμένα σωματίδια (οι βιταμίνες), όταν βρίσκονται σε διασπορά. Τα μόρια και τα σωματίδια, που είναι αρκετά μικρά, εμφανίζουν σταθερότητα στο z-δυναμικό, γιατί η διασπορά αντιστέκεται στην συνάθροιση. Όταν το δυναμικό είναι χαμηλό, η έλξη υπερβαίνει την άπωση και σχηματίζονται νιφάδες.[3]

Το z-δυναμικό χρησιμοποιείται ευρέως για την ποσοτικοποίηση του μεγέθους του ηλεκτρικού φορτίου σε διπλό στρώμα. [65] Συχνά, είναι η μόνη διαθέσιμη πορεία, για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων του διπλού στρώματος.

Το z-δυναμικό δεν πρέπει να συγχέεται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου ή το ηλεκτροχημικό δυναμικό (επειδή οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δεν εμπλέκονται στην ανάπτυξη του z-δυναμικού).

Το z-δυναμικό δεν είναι άμεσα μετρήσιμο αλλά μπορεί να υπολογισθεί με θεωρητικά μοντέλα και πειραματικά καθορίζεται από την ηλεκτροφορητική κινητικότητα ή την δυναμική ηλεκτροφορητική κινητικότητα.

Η ηλεκτροφόρηση χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του z-δυναμικού των σωματιδίων, ενώ δυναμικό ροής/ρεύμα χρησιμοποιείται για πορώδη σώματα και επίπεδες επιφάνειες. Στην πράξη το z-δυναμικό της διασποράς υπολογίζεται με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου σε ολόκληρη την διασπορά. Τα σωματίδια στο εσωτερικό της διασποράς με ένα δυναμικό ζήτα θα μεταναστεύσουν προς το ηλεκτρόδιο του αντιθέτου φορτίου, με ταχύτητα ανάλογη με το μέγεθος του δυναμικού ζήτα.

Αυτή η ταχύτητα μετριέται με την τεχνική Laser Doppler Anemometer. Η αλλαγή της συχνότητας ή η μετατόπιση φάσης μίας ακτίνας λέιζερ, περιστατικό που προκαλείται από τα κινούμενα σωματίδια, μετριέται και η κινητικότητα μετατρέπεται σε z-δυναμικό, εισάγοντας το ιξώδες διασποράς και την διηλεκτρική διαπερατότητα.[66]

### 5.2.3.2 Αποτελέσματα και σχόλια z-δυναμικού

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το zδυναμικό σε σκόνες γυαλιού που είχαν υποστεί γήρανση με συγκεκριμένα διαλύματα, τόσο στους 60°C όσο και στους -20°C. Πίνακας 5.13 : Παρουσίαση τιμών z-δυναμικού για σκόνη από φιάλες πράσινου χρώματος, οι όποιες παρέμειναν για 1 hr τόσο στους 60°C όσο και στους -20°C σε διάφορα υδατικά διαλύματα.

Δείγμα	Τιμές z-δυναμικού για δείγματα που παρέμειναν στους 60°C για 1 hr	Τιμές z-δυναμικού για δείγματα που παρέμειναν στους -20°C για 1 hr
Νέα παραγωγή δείγμα αναφοράς	-25,5 mV	-25,5 mV
Παλιά παραγωγή δείγμα αναφοράς	-28,3 mV	-28,3 mV
Νέα παραγωγή ΗΝΟ3	-28,2 mV	-27,5 mV
Παλιά παραγωγή ΗΝΟ3	-26,9 mV	-26,5 mV
Νέα παραγωγή $H_2SO_4$	-29,0 mV	-32,1 mV
Παλιά παραγωγή H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-29,0 mV	-34,9 mV
Νέα παραγωγή ΗCl	-30,4 mV	-32,4 mV
Παλιά παραγωγή ΗCl	-21,9 mV	-30,1 mV
Νέα παραγωγή NaOH	-17,4 mV	-26,4 mV
Παλιά παραγωγή NaOH	-18,8 mV	-25,6 mV
Νέα παραγωγή Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-20,2 mV	-29,0 mV
Παλιά παραγωγή Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-19,5 mV	-26,8 mV
Νέα παραγωγή απιονισμένο νερό	-17,6 mV	-26,8 mV
Παλιά παραγωγή απιονισμένο νερό	-15,9 mV	-26,0 mV
Νέα παραγωγή υπερκαθαρό νερό	-16,7 mV	-28,3 mV
Παλιά παραγωγή υπερκαθαρό νερό	-21,1 mV	-26,8 mV

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα κατασκευάστηκαν τα εξής διαγράμματα, τα οποία δείχνουν παραστατικά τις διαφορές του z-δυναμικού σε σχέση με το κάθε δείγμα. Για τους 60°C προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα :



Εικόνα 5.17 : Τιμές του z-δυναμικού για σκόνες από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής που παρέμειναν στους 60°C για 1 ώρα σε διάφορα υδατικά διαλύματα.



. Για τους -20°C προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα :

Εικόνα 5.18 : Τιμές του z-δυναμικού για σκόνες από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής που παρέμειναν στους -20°C για 1 ώρα σε διάφορα υδατικά διαλύματα.

Σύμφωνα με την θεωρία, η τιμή των -25 mV μπορεί να λαμβάνεται ως οριακή τιμή, που ορίζει την επιφάνεια του υλικού. Παρατηρώντας τις τιμές, που προέκυψαν από μετρήσεις z-δυναμικού, διαπιστώνεται ότι σε όλα τα δείγματα που προκύπτουν από την επεξεργασία σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον η τιμή του z-δυναμικού μειώνεται κατά απόλυτη τιμή, γεγονός που δείχνει την μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων του γυαλιού.
#### 5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά, από την μελέτη της επεξεργασμένης κόνεως γυαλιού από όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα, προκύπτει ότι η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την επεξεργασία της κόνεως του γυαλιού με τα αλκαλικά διαλύματα σε σχέση με τα όξινα και μεγαλύτερη στα δείγματα που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος που βρίσκονταν αποθηκευμένες σε εξωτερικό χώρο για μεγάλο χρονικό διάστημα (παλιά παραγωγή).

Όσον αφορά στη διαλύτωση ασβεστίου, αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διηθήματα νέας παραγωγής, HNO<sub>3</sub>, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH. Πολύ μεγάλη συγκέντρωση ασβεστίου παρατηρείται στο δείγμα HCl νέας παραγωγής λόγω της δημιουργίας CaCl<sub>2</sub>.

Συγκρινόμενα τα δείγματα που κατεργάστηκαν σους 60°C σε σχέση με αυτά που κατεργάστηκαν στους -20 °C παρατηρείται μία αναστολή του φαινομένου της διάβρωσης τόσο στο πυρίτιο όσο και στο ασβέστιο.

Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις με FT-IR και με την μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειας των κόκκων της κόνεως. Στα μεν αποτελέσματα του FT-IR παρατηρούνται μετατοπίσεις στους κύριους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου ενώ η μεταβολή της τιμής του ζ-δυναμικού δείχνει την μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων.

### 6. ΜΕΛΕΤΉ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΤΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ

#### 6.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Για να μελετηθεί η φθορά της εσωτερικής επιφάνειας των γυάλινων φιαλών πράσινου χρώματος, τόσο από το ίδιο το διάλυμα της Sprite όσο και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που αυτές εκτίθενται είτε είναι άδειες είτε γεμάτες κατά την αποθήκευση τους, παρασκευάστηκαν διαλύματα και δημιουργήθηκαν συνθήκες σε συμφωνία με τις πραγματικές ή εντονότερες από αυτές με σκοπό να επιτευχθεί επιταχυνόμενη γήρανση του γυαλιού. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής, έγιναν πειράματα για να εξετασθεί η φθορά της εσωτερικής επιφάνειας των γυάλινων μπουκαλιών αλλά και η φθορά της εξωτερικής επιφάνειας των μπουκαλιών, ώστε να έχουμε πληρέστερη εικόνα για την διάβρωση στην οποία υπόκειται το γυαλί. Επιπρόσθετα, για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκαν φιάλες πράσινου χρώματος που είχαν αποθηκευτεί για κάποιο χρονικό διάστημα σε εξωτερικό χώρο (παλιά παραγωγή), όπως επίσης και φιάλες πράσινου χρώματος που είχαν μόλις βγει από την γραμμή παραγωγής (νέα παραγωγή).

Πιο αναλυτικά, για την μελέτη της φθοράς της εσωτερικής επιφάνειας των γυάλινων φιαλών ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Φιάλες πράσινου χρώματος των 250 ml πληρώθηκαν με 250 ml όξινων (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl), βασικών (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH) και ουδετέρων(υπερκαθαρό και απιονισμένο νερό) διαλυμάτων. Με κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα πληρώθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι γυάλινων φιαλών, αυτός της παλιάς παραγωγής και αυτός της νέας παραγωγής. Τα στόμια των φιαλών κλείστηκαν με αλουμινόχαρτο, τοποθετημένο έτσι ώστε η γυαλιστερή πλευρά του να ακουμπάει το στόμιο της γυάλινης φιάλης, με σκοπό να έχουμε ελάχιστες απώλειες θερμότητας λόγω της αντανάκλασης της στο εσωτερικό της φιάλης. Εν συνεχεία, οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε πυριατήριο που είχε ρυθμιστεί στους 60°C. Δείγματα 20 ml παραλήφθηκαν από κάθε φιάλη που περιείχε τα προαναφερθέντα διαλύματα κατά την πρώτη ημέρα του πειράματος, την τρίτη ημέρα, την έβδομη ημέρα, την δέκατη πέμπτη ημέρα και την τριακοστή πέμπτη ημέρα. Τα δείγματα αυτά αποθηκεύονταν σε ειδικά πλαστικά φιαλίδια ώστε να μελετηθούν περαιτέρω. Χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά φιαλίδια και όχι γυάλινα, ώστε να αποφευχθεί μεταφορά ιόντων από τα τοιχώματα του φιαλιδίου αποθήκευσης στο διάλυμα του οποίου η εξέταση είναι επιθυμητή και άλλα φαινόμενα που πιθανόν να δρούσαν καταστρεπτικά στην αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της μελέτης της φθοράς της εσωτερικής επιφάνειας των γυάλινων φιαλών πράσινου χρώματος, που αυτή ήταν το ζητούμενο της όλης πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 6.1 : Πλαστικά φιαλίδια πληρωμένα με τα δείγματα που παρελήφθησαν κατά την 1<sup>η</sup> , 3<sup>η</sup> , 7<sup>η</sup> , 15<sup>η</sup> και 35<sup>η</sup> ημέρα διεξαγωγής του πειράματος.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 6.1 : Καταγραφή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε φιάλες πράσινου
χρώματος.

A/A	ΔΕΙΓΜΑ	рН	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)
1	Νέα παραγωγή ΗΝΟ3	0,64	60
2	Παλιά παραγωγή ΗΝΟ3	0,64	60
3	Νέα παραγωγή H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,33	60
4	Παλιά παραγωγή H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,33	60
5	Νέα παραγωγή HCl	0,83	60
6	Παλιά παραγωγή HCl	0,83	60
7	Νέα παραγωγή NaOH	14,52	60
8	Παλιά παραγωγή NaOH	14,52	60
9	Νέα παραγωγή Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12,11	60
10	Παλιά παραγωγή Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12,11	60
11	Νέα παραγωγή απιονισμένο νερό	5,7	60
12	Παλιά παραγωγή απιονισμένο νερό	5,7	60
13	Νέα παραγωγή υπερκαθαρό νερό	5,4	60
14	Παλιά παραγωγή υπερκαθαρό νερό	5,4	60

Τα διαλύματα με τα οποία έγινε η πλήρωση των φιαλών παρασκευαστήκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 500 ml, όπου αρχικά προστέθηκε μία ποσότητα διαλύτη και ύστερα μεταγγίσθηκαν συγκεκριμένες ποσότητες των οξέων ή των βάσεων, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Στην συνεχεία, συμπληρώθηκαν μέχρι την χαραγή των ογκομετρικών φιαλών με απιονισμένο νερό. Πιο συγκεκριμένα, οι όγκοι των διαλυμάτων και η μάζα των ουσιών που μεταγγίσθηκαν στις ογκομετρικές φιάλες καθώς και η επιθυμητή συγκέντρωση των διαλυμάτων που προέκυψε παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

Διάλυμα	Περιεκτικότητες Πρώτων Υλών	Όγκος ή Μάζα Διαλυμένης Ουσίας	Επιθυμητές Συγκεντρώσεις (με τις οποίες πληρώθηκαν οι φιάλες)
HNO <sub>3</sub>	65% w/v	10,7 ml	0,3 M
$H_2SO_4$	95-97% w/v	16,8 ml	0,6 M
HCl	>37%	8,62 ml	0,2 M
NaOH	-	20 gr	1 M
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	53 gr	1 M
Απιονισμένο	-	500 ml	
Υπερκαθαρό	-	500 ml	

Πίνακας 6.2 : Περιεκτικότητες, όγκοι ή μάζες διαλυμάτων που εισήχθησαν στις γυάλινες φιάλες πράσινου χρώματος.

Τα κομμάτια από αλουμινόχαρτο, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την κάλυψη των στομίων των μπουκαλιών, εμφάνισαν φθορές.



Εικόνα 6.2 : Φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, 2 εκ των οποίων (αριστερά) είχαν πληρωθεί με ΗΝΟ₃ και οι υπόλοιπες 2(δεξιά) με NaOH. Η λήψη της φωτογραφίας έγινε μετά το πέρας και των 35 ημερών στους 60°C και αφότου είχαν αφαιρεθεί τα διαλύματα από τις φιάλες.



Εικόνα 6.3 : Φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, 2 εκ των οποίων (αριστερά) είχαν πληρωθεί με απιονισμένο νερό και οι υπόλοιπες 2(δεξιά) με υπερκαθαρό νερό. Η λήψη της φωτογραφίας έγινε μετά το πέρας και των 35 ημερών στους 60°C και αφότου είχαν αφαιρεθεί τα διαλύματα από τις φιάλες.

Όπως φαίνεται και στις εικόνες, οι φιάλες πράσινου χρώματος που είχαν πληρωθεί με NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> εμφάνισαν επικαθίσεις στην εσωτερική τους επιφάνεια, πολλές από τις οποίες αποκολλήθηκαν από αυτήν και έπεσαν στο εσωτερικό της φιάλης. Μικρότερης κλίμακας επικαθίσεις δημιουργήθηκαν στις φιάλες πράσινου χρώματος, οι οποίες είχαν πληρωθεί με απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό. Αντίθετα, οι φιάλες πράσινου χρώματος που γεμίσθηκαν με οξέα δεν παρουσίασαν τέτοια συμπεριφορά.

Στους παρακάτω πίνακες καταγράφονται τα pH που μετρήθηκαν και τα ιόντα που περιέχουν τα τελικά διαλύματα, ενώ διαμορφωμένα διαγράμματα με τις παρουσιαζόμενες πειραματικές μετρήσεις απεικονίζουν παραστατικά τις μεταβολές.

	1" ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	7 <sup>η</sup> ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,5	0,5	0,8	0,6	0,4
$H_2SO_4$	0,4	0,5	0,6	0,5	0,3
HCl	0,6	0,5	0,9	0,8	0,4
NaOH	13,4	13,2	13,2	13,1	13,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,6	10,6	10,9	10,2	10,6
Απιονισμένο	7,4	7,1	7,5	7,3	7,1
<b>Υπερκαθαρό</b>	7,3	7,5	7	6,9	7,3

Πίνακας 6.3 : Καταγραφή των pH των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος, νέας παραγωγής κατά την 1<sup>n</sup>, 3<sup>n</sup>, 7<sup>n</sup>, 15<sup>n</sup> και 35<sup>n</sup> ημέρα παραμονής στους 60° C.



Εικόνα 6.4 : Απεικόνιση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής κατά την 1<sup>n</sup> , 3<sup>n</sup> , 7<sup>n</sup> , 15<sup>n</sup> και 35<sup>n</sup> ημέρα παραμονής τους στους 60°C.

Παρατηρείται ότι το pH των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, κατά την 1<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 7<sup>η</sup>, 15<sup>η</sup> και 35<sup>η</sup> ημέρα δεν έχει μεταβληθεί σε ιδιαίτερα μεγάλο βαθμό. Υπάρχουν διαφορές που μπορούν να εντοπισθούν στην εξέλιξη του pH κατά την εξέλιξη του πειράματος με όλα τα διαλύματα αλλά οι μεταβολές είναι πιο έντονες για την περίπτωση των διαλυμάτων του HCl (εύρος τιμών pH από 0,4 έως 0,9) και του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (εύρος τιμών pH από 10,2 έως 10,9). Επίσης για το υπερκαθαρό νερό υπήρχε ένα εύρος τιμών PH από 6,9 έως 7,5. Γενικά, όμως οι διακυμάνσεις του pH δεν ξεπερνούσαν στις πιο πολλές περιπτώσεις την μισή βαθμίδα.

	1" ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	7 <sup>η</sup> ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,31623	0,31623	0,15849	0,25119	0,39811
$H_2SO_4$	0,79621	0,63246	0,50	0,63	1,00237
HCl	0,25119	0,31623	0,12589	0,15849	0,39811
NaOH	3,98*10 <sup>-14</sup>	6,31*10 <sup>-14</sup>	6,31*10 <sup>-14</sup>	7,94*10 <sup>-14</sup>	7,94*10 <sup>-14</sup>
$Na_2CO_3$	2,51*10 <sup>-11</sup>	2,51*10 <sup>-11</sup>	1,26*10 <sup>-11</sup>	6,31*10 <sup>-11</sup>	2,51*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	2,51*10 <sup>-8</sup>	1,58*10 <sup>-9</sup>	2*10-9	3,16*10 <sup>-8</sup>	3,16*10 <sup>-7</sup>
Υπερκαθαρό	7,94*10 <sup>-8</sup>	2,51*10 <sup>-8</sup>	5,01*10 <sup>-9</sup>	1,26*10 <sup>-9</sup>	6,31*10 <sup>-10</sup>

Πίνακας 6.4 : Καταγραφή των ιόντων Η<sup>+</sup> των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος, νέας παραγωγής κατά την 1<sup>n</sup>, 3<sup>n</sup>, 7<sup>n</sup>, 15<sup>n</sup> και 35<sup>n</sup> ημέρα παραμονής στους 60° C.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα ιόντα που περιέχονται στα περισσότερα διαλύματα παρουσιάζουν αρχικά μία μείωση στην αρχική τιμή τους η οποία υπολογίσθηκε για την πρώτη μέρα. Τελικά όμως, κατά την  $35^{\eta}$  ημέρα τα ιόντα έχουν αυξηθεί σε σχέση με την πρώτη μέτρηση τους και την μείωση που υπέστησαν. Διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα ιόντα που περιέχονταν στο διάλυμα του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, τα οποία έχουν την ίδια τιμή με τα αρχικά υπολογισθέντα ιόντα για την  $1^{\eta}$  ημέρα κατά την  $35^{\eta}$  ημέρα.

	1" ημέρα	3" ημέρα	7" ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,6	0,7	0,7	0,7	0,4
$H_2SO_4$	0,6	0,6	0,7	0,7	0,4
HCl	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5
NaOH	13,4	13,3	13,2	13,1	13,0
$Na_2CO_3$	10,5	10,6	10,3	10,5	10,9
Απιονισμένο	8,2	8,8	8,2	8,1	7,8
<b>Υπερκαθαρό</b>	7,4	8,1	7,9	7,6	7,3

Πίνακας 6.5 : Καταγραφή των pH των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος, παλιάς παραγωγής κατά την 1<sup>n</sup>, 3<sup>n</sup>, 7<sup>n</sup>, 15<sup>n</sup> και 35<sup>n</sup> ημέρα παραμονής στους 60° C.



Εικόνα 6.5 : Απεικόνιση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής κατά την 1<sup>n</sup>, 3<sup>n</sup>, 7<sup>n</sup>, 15<sup>n</sup> και 35<sup>n</sup> ημέρα παραμονής τους στους 60°C.

Παρατηρείται ότι το pH των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, κατά την 1<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 7<sup>η</sup>, 15<sup>η</sup> και 35<sup>η</sup> ημέρα δεν έχει μεταβληθεί σε ιδιαίτερα μεγάλο βαθμό. Υπάρχουν διαφορές που μπορούν να εντοπισθούν στην εξέλιξη του pH κατά την εξέλιξη του πειράματος σε όλα τα διαλύματα αλλά οι μεταβολές είναι πιο έντονες για την περίπτωση του διαλύματος του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (εύρος τιμών pH από 10,3 έως 10,9). Επίσης για το υπερκαθαρό νερό και το απιονισμένο νερό υπήρξε μία αντίστοιχη μεγαλύτερη διακύμανση των τιμών.

	1 <sup>η</sup> ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	7 <sup>η</sup> ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,25118	0,19953	0,19953	0,19953	0,39811
$H_2SO_4$	0,50238	0,50238	0,40	0,40	0,80
HCl	0,15849	0,15849	0,15849	0,15848	0,31622
NaOH	3,98*10 <sup>-14</sup>	5,01*10 <sup>-14</sup>	6,31*10 <sup>-14</sup>	7,94*10 <sup>-14</sup>	0,1*10 <sup>-12</sup>
$Na_2CO_3$	3,16*10 <sup>-11</sup>	2,51*10 <sup>-11</sup>	5,01*10 <sup>-11</sup>	3,16*10 <sup>-11</sup>	1,26*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	6,31*10 <sup>-9</sup>	1,58*10 <sup>-9</sup>	6,31*10 <sup>-9</sup>	7,94*10 <sup>-9</sup>	1,58*10 <sup>-8</sup>
Υπερκαθαρό	3,98*10 <sup>-8</sup>	7,94*10 <sup>-9</sup>	1,26*10 <sup>-8</sup>	2,51*10 <sup>-8</sup>	5,01*10 <sup>-8</sup>

Πίνακας 6.6 : Καταγραφή των ιόντων Η<sup>+</sup> των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες πράσινου χρώματος, παλιάς παραγωγής κατά την 1<sup>n</sup>, 3<sup>n</sup>, 7<sup>n</sup>, 15<sup>n</sup> και 35<sup>n</sup> ημέρα παραμονής στους 60° C.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα ιόντα που περιέχονται στα περισσότερα διαλύματα παρουσιάζουν μία μικρή αύξηση κατά την  $35^{\eta}$  ημέρα σε σχέση με τα ιόντα που υπήρχαν στο διάλυμα κατά την  $1^{\eta}$  ημέρα. Διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα ιόντα που περιέχονταν στο διάλυμα του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, τα οποία έχουν μειώνονται σε σχέση με τα αρχικά υπολογισθέντα ιόντα για την  $1^{\eta}$  ημέρα κατά την  $35^{\eta}$  ημέρα.

#### 6.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΩΝ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

Για τον χαρακτηρισμό της φθοράς όσον αφορά την μελέτη των εσωτερικών μερών των μπουκαλιών πράσινου χρώματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) στα δείγματα που αφαιρούνταν τα προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα.

#### 6.2.1 Αποτελέσματα και σχόλια AAS

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις ιόντων Si και Ca ανά μονάδα επιφάνειας της φιάλης από τα διαλύματα, που προέρχονται από τις φιάλες πράσινου χρώματος γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε διάφορα διαλύματα, που παρέμειναν στους  $60^{\circ}$ C για 1,3,7,15 και 35 ημέρες.

Πίνακας 6.7 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

	1 <sup>η</sup> ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	7 <sup>η</sup> ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,00196	0,03339	0,00416	0,03158	0,0187
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01441	0,04891	0,02307	0,04843	0,01801
HCI	0,00340	0,04442	0,005	0,03113	0,02147
NaOH	0,44457	0,834	2,25729	6,89184	18,4208
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,34902	0,47979	0,62214	0,73538	2,68016
Απιονισμένο	0,01795	0,07618	0,04036	0,08311	0,09975
Υπερκαθαρό	0,01509	0,07738	0,03197	0,06894	0,08384



# Εικόνα 6.6 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου εμφανίζεται στο δείγμα NaOH κατά την παραμονή 35 ημερών στους 60°C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα HNO<sub>3</sub> κατά την παραμονή του 1 ημέρα στους 60°C. Όλα τα διαλύματα παρουσιάζουν μία αυξητική τάση ως προς την συγκέντρωση του πυριτίου από την  $1^{\eta}$  ημέρα μέχρι την  $35^{\eta}$  ημέρα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτίου στο υπερκαθαρό νερό οφείλεται στην υδρόλυση, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την παραμονή των φιαλών στους 60°C.

Πίνακας 6.8 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

	1 <sup>η</sup> ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	7 <sup>η</sup> ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,006483	0,01342	0,031736	0,113162	0,009836
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003557	0,004093	0,278226	0,006186	0,007428
HCl	0,003676	0	0,004144	0,007062	0,007853
NaOH	0,096571	0,015519	0,006798	8,5*10 <sup>-5</sup>	0,000187
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,04016	0,018717	0,003768	0,013954	0,001685
Απιονισμένο	0,002782	0,00599	0,004024	0,009036	0,013539
Υπερκαθαρό	0,002425	0,006041	0,013114	0,0069	0,014907

Η μηδενική τιμή στο δείγμα της φιάλης που περιείχε HCl κατά την 3<sup>η</sup> ημέρα οφείλεται στο γεγονός ότι δεν έγινε δυνατό να μετρηθεί καθώς το δείγμα ήταν ελάχιστο. Έτσι για πρακτικούς λόγους παρατίθεται εδώ η τιμή 0.



# Εικόνα 6.7 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου εμφανίζεται στο δείγμα  $H_2SO_4$  κατά την παραμονή 7 ημερών στους 60°C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα NaOH κατά την παραμονή του 15 ημέρες. Γενικά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στα όξινα διαλύματα αρχικά υπάρχει μία αύξηση στην συγκέντρωση του ασβεστίου με το πέρας των ημερών, η

οποία κατά τις τελευταίες μέρες αλλάζει σε μείωση της συγκέντρωσης. Το αντίστροφο παρατηρείται με τα βασικά διαλύματα, όπου αρχικά έχουμε σταδιακή μείωση του ασβεστίου και από ένα σημείο και μετά εμφανίζει μία αμυδρή αύξηση της συγκέντρωσης.

Πίνακας 6.9 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

	1 <sup>η</sup> ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	7 <sup>η</sup> ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,02866	0,10066	0,02256	0,05681	0,02909
$H_2SO_4$	0,03978	0,10308	0,03476	0,0653	0,0187
HCl	0,02188	0,085	0,0184	0,04851	0,02909
NaOH	0,50489	0,67429	2,36109	6,04099	16,166
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,3314	0,44006	0,60657	0,8116	4,12659
Απιονισμένο	0,02085	0,07271	0,03559	0,06636	0,13444
Υπερκαθαρό	0,02387	0,07088	0,04273	0,06514	0,09107



#### Εικόνα 6.8 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

Διαπιστώνεται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου εμφανίζεται στο δείγμα NaOH κατά την παραμονή 35 ημερών στους 60°C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα HCl κατά την παραμονή του 7 ημέρες στους 60°C. Όλα τα βασικά διαλύματα παρουσιάζουν μία αυξητική τάση ως προς την συγκέντρωση του πυριτίου από την 1<sup>η</sup> ημέρα μέχρι την 35<sup>η</sup> ημέρα. Η συμπεριφορά των υπόλοιπων διαλυμάτων χαρακτηρίζεται από διακυμάνσεις στις τιμές του πυριτίου.

Πίνακας 6.10 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

	1 <sup>η</sup> ημέρα	3 <sup>η</sup> ημέρα	7 <sup>η</sup> ημέρα	15 <sup>η</sup> ημέρα	35 <sup>η</sup> ημέρα
HNO <sub>3</sub>	0,00904	0,00995	0,88998	0,01362	0,01221
$H_2SO_4$	0,00526	0,00444	0,00528	0,00629	0,0079
HCl	0,00445	0,00446	0,00499	0,00648	0,093
NaOH	0,03616	0,01568	0,00526	0,0012	9,36*10 <sup>-5</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,04441	0,05139	0,01768	0,00953	0,00174
Απιονισμένο	0,00283	0,01637	0,00755	0,01443	0,01558
Υπερκαθαρό	0,00425	0,006	0,00821	0,00915	0,0186



#### Εικόνα 6.9 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινης φιάλης από τα διαλύματα που προέκυψαν από τις φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, οι οποίες εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 1, 3, 7, 15 και 35 μέρες.

Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου εμφανίζεται στο δείγμα HNO<sub>3</sub> κατά την παραμονή 7 ημερών στους 60°C, ενώ η μικρότερη στο δείγμα NaOH κατά την παραμονή του 35 ημέρες.

#### 6.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ

Για την μελέτη των επικαθίσεων, οι οποίες παρατηρήθηκαν στα μπουκάλια πράσινου χρώματος που περιείχαν τα διαλύματα NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> μετά το πέρας των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εφαρμόζοντας τις παρακάτω μεθόδους ανάλυσης ώστε να γίνει ο ποιοτικός προσδιορισμός τους :

- o XRD
- o FT-IR



Εικόνα 6.10 : Φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, 2 εκ των οποίων (αριστερά) είχαν πληρωθεί με Νa₂CO₃ και οι υπόλοιπες 2(δεξιά) με NaOH. Η λήψη της φωτογραφίας έγινε μετά το πέρας και των 35 ημερών στους 60°C και αφότου είχαν αφαιρεθεί τα διαλύματα από τις φιαλές.

Με τις συγκεκριμένες μεθόδους μελετήθηκε σκόνη που προέκυψε από τις επικαθίσεις αυτές και αναλυτικότερα :

- σκόνες από επικαθίσεις υλικού στην εσωτερική επιφάνεια φιάλης, η οποία περιείχε NaOH και παρέμεινε στους 60°C για 35 ημέρες
- σκόνες από επικαθίσεις υλικού στην εσωτερική επιφάνεια φιάλης, η οποία περιείχε Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και παρέμεινε στους 60°C για 35 ημέρες.



Εικόνα 6.11 : Σχηματισμένοι κρύσταλλοι στην εσωτερική επιφάνεια των φιαλών πράσινου χρώματος, που είχαν πληρωθεί με Νa₂CO₃.

#### 6.3.1 Μέθοδος περίθλασης ακτινών Χ (X – RAY DIFFRACTION, XRD)

#### 6.3.1.1 Γενικά

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη (3-D) διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό.

Με την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει την στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μίας ουσίας, π.χ. η διαπίστωση ότι ένα υλικό αποτελείται από άνθρακα, δεν είναι ικανή για να συμπεράνει κάποιος ότι πρόκειται για γραφίτη ή διαμάντι ή ένα μίγμα τους. Η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του άνθρακα, που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για την διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για την μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για την διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, π.χ. στεροειδών, βιταμινών, αντιβιοτικών, για τη μελέτη της κατανομής βάθους υμενίων και γενικά για τον σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.[27] Είναι μία τεχνική που βρίσκει εφαρμογή στην βιομηχανία τσιμέντων, φαρμάκων, κεραμικών, καταλυτών κλπ.[69]

Η κρυσταλλογραφία ακτινών-X (X-Ray Crystallography) αποτελεί μία τεχνική κρυσταλλογραφίας στην οποία το φάσμα, που παράγεται από την περίθλαση X-ακτινών, μέσω του συνεκτικού πλέγματος (closely spaced lattice) των ατόμων σε έναν κρύσταλλο, καταγράφεται και στην συνέχεια αναλύεται, έτσι ώστε να αποκαλύψει τη φύση αυτού του πλέγματος (lattice). Οι αποστάσεις σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο μπορούν να προσδιοριστούν με την χρήση της συνθήκης του Bragg. Τα ηλεκτρόνια τα οποία περιβάλλουν τα άτομα, παρά οι ατομικοί πυρήνες αυτοί καθ΄ εαυτοί, είναι εκείνα τα οποία αλληλεπιδρούν με τα εισερχόμενα φωτόνια των X-ακτινών.[69]

Πιο συγκεκριμένα, αν ακτίνες Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ, οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό φαίνεται πιο παραστατικά στην εικόνα που ακολουθεί και μπορεί να γίνει πιο κατανοητό.[71]



Εικόνα 6.12 : Απεικόνιση ακτινών Χ όταν πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ.

Όταν καλύπτονται ορισμένες γεωμετρικές απαιτήσεις, οι ακτίνες-Χ που διαχέονται από ένα κρυσταλλικό υλικό μπορούν να συνενωθούν, παράγοντας μία περιθλόμενη δέσμη. Το 1912, ο W. L. Bragg διαπίστωσε μία προβλέψιμη συσχέτιση μεταξύ κάποιων παραγόντων:

- Η απόσταση μεταξύ παρομοίων ατομικών επιπέδων σε ένα υλικό (ή ενδοατομική απόσταση) που αποκαλείται απόσταση d και μετράται σε angstroms.
- Η γωνία περίθλασης που αποκαλείται γωνία θ και μετράται σε μοίρες. Για πρακτικούς λόγους, το περιθλασίμετρο μετρά μία γωνία διπλάσια από την γωνία θ.
- Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας Χ, το οποίο συμβολίζεται με το ελληνικό λάμδα (λ).[70]

Έτσι, η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ, επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζομένων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$
 µe  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ...$ 

Όπου λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

d : η απόσταση των σχισμών

και θ: η γωνία της διεύθυνσης ενισχυτικής συμβολής

Για <br/> n=1,η περίθλαση καλείται πρώτης τάξης, για <br/> n=2δεύτερης τάξης κ.ο.κ.

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από την μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μία επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μίας κρυσταλλικής ένωσης.[27]

Όταν ο n είναι ακέραιος, τα ανακλώμενα κύματα από διαφορετικά επίπεδα είναι τέλεια σε φάση μεταξύ τους και είναι υπεύθυνα (ή παράγουν) για ένα φωτεινό σημείο σε ένα κομμάτι φωτογραφικού φίλμ. Διαφορετικά, τα κύματα δεν είναι σε φάση και είτε θα αλληλοαναιρεθούν είτε θα είναι παραπλανητικά. Η εικόνα που προκύπτει με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται διαμόρφωμα περίθλασης ακτινών Χ.[69–71]

Αν το δείγμα αποτελείται από δεκάδες τυχαία προσανατολισμένους απλούς κρυστάλλους, οι περιθλώμενες ακτίνες βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια κώνων οι οποίοι μπορούν να εμφανισθούν προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα δείγμα αποτελούμενο από εκατοντάδες κρυστάλλους (μορφής κώνων) δείχνει ότι οι περιθλώμενες ακτίνες σχηματίζουν συνεχόμενους κώνους. Ένα κυκλικό φιλμ χρησιμοποιείται για να καταγράψει την περίθλαση.

Ένας πραγματικά τρισδιάστατος κρύσταλλος αποτελείται από πολλά επίπεδα. Για να πραγματοποιηθεί περίθλαση, ο κρύσταλλος πρέπει να έχει τον σωστό προσανατολισμό σε σχέση με την εισερχόμενη δέσμη ακτινών.

Τέλειοι κρύσταλλοι και τέλεια ευθυγραμμισμένη δέσμη οδηγούν σε πλήρη ικανοποίηση των συνθηκών περίθλασης. Κεκλιμένα, πεπερασμένα, ατελή σχήματα επηρεάζουν κατά πολύ την ανάλυση : οι κορυφές της περίθλασης προκύπτουν διευρυμένες. Για τέλειους κρυστάλλους, η εξάρτηση του πάχους από το μήκος δείγματος το οποίο υφίσταται περίθλαση αποτελείται από συναρτήσεις του δέλτα (τέλεια αιχμηρές κορυφές). Για ατελείς κρυστάλλους, οι κορυφές είναι διευρυμένες. Για υγρά και γυαλί προκύπτει μία συνεχής, αργά μεταβαλλόμενη απεικόνιση.[72]

Η ταυτοποίηση μίας ουσίας από το φάσμα περίθλασης σκόνης βασίζεται στον προσδιορισμό της θέσης της γραμμής (σε μονάδες θ ή 2θ) και της έντασής της. Η γωνία περίθλασης 2θ προσδιορίζεται από την απόσταση μεταξύ καθορισμένων σειρών επιπέδων. Η απόσταση d υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Bragg από το γνωστό μήκος κύματος της πηγής και την μετρούμενη γωνία. Οι εντάσεις των γραμμών εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των ατομικών ανακλαστικών κέντρων σε κάθε σειρά επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.[72]

Κατά την διεξαγωγή μετρήσεων σε όργανο XRD, σαν πηγή ακτινοβολίας ακτινών X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W. Η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού. Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει την διέλευση της καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας.

Ο ανιχνευτής που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως Scintillation counter (μετρητής σπινθήρων) και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο ως άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος.

Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται συνήθως σε μία περιοχή  $0 - 90^{\circ}$  συνήθως και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 (όταν το δείγμα βρίσκεται στη θέση θ, ο ανιχνευτής βρίσκεται στην θέση 2θ).



Εικόνα 6.13 : Σχηματική αναπαράσταση των επιμέρους τμημάτων ενός οργάνου XRD.

Το εκπεμπόμενο από τον ανιχνευτή και φωτοπολλαπλασιαστή σχήμα καταγράφεται με επιλεγμένο τρόπο καταγραφής. Συνηθέστερος τρόπος καταγραφής είναι η λήψη ακτινοδιαγράμματος χ-ψ. [28]

Οι τεχνικές διάχυσης ακτινών-Χ αποτελούν μία ομάδα μη-καταστρεπτικών μεθόδων που αποκαλύπτουν πληροφορίες για την κρυσταλλογραφική δομή, την χημική σύνθεση και τα φυσικά χαρακτηριστικά υλικών και λεπτών φιλμ. [68] Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD) είναι μία μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής τόσο στον ερευνητικό όσο και στον βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για την δομική και χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα επιτυγχάνεται :

- Ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα άγνωστο δείγμα.
- Ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλογραφικών φάσεων σε ένα μίγμα.
- Κρυσταλλογραφία εύρεση κρυσταλλικής δομής.
- Ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσων με την θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση.
- Ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων.
- Ανάλυση υφής (texture) ενός υλικού.[27]

#### 6.3.1.2 Αποτελέσματα και σχόλια XRD

Στην παρούσα εργασία με την μέθοδο της περίθλασης ακτινών X εξετάζεται η δομή των επικαθίσεων που δημιουργήθηκαν στα εσωτερικά τοιχώματα των γυάλινων φιαλών κατά την παραμονή τους 35 ημέρες στους  $60^{\circ}$ C.

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιείται εν προκειμένω για την μέτρηση των ευρειών γωνιών σκέδασης ακτινών Χ στα πλαίσια αυτής της εργασίας είναι της εταιρίας Siemens, τύπου D500. Στην συνέχεια ακολουθούν τα ακτινοδιαγράμματα ακτινών Χ που αφορούν τις επικαθίσεις που δημιουργήθηκαν στις γυάλινες φιάλες.



Εικόνα 6.14 : Ακτινοδιαγράμματα επικαθίσεων γυάλινων φιαλών με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Εικόνα 6.15 : Ακτινοδιαγράμματα επικαθίσεων γυάλινων φιαλών με NaOH.

Ορυκτολογικές Φάσεις	Na2CO3 από φιάλη παλιάς παραγωγής	Na2CO3 από φιάλη νέας παραγωγής	ΝaΟΗ από φιάλη παλίας παραγωγής	ΝαΟΗ από φιάλη νέας παραγωγής
Χαλαζίας	+	+	+	+
Αραγωνίτης	+	+		
Ανθρακικό ασβέστιο	+	+	+	+
Υδροζείδιο του ασβεστίου	+	+		
Πυριτικό μαγνήσιο	+	+		
Μπρουσίτης	+	+	+	+
Διοζείδιο του πυριτίου (Μονοκλινές)			+	+
Διοζείδιο του πυριτίου (Τετραγωνικό)	+	+	+	+
Στισχοβίτης	+	+	+	+
$H_2Si_2O_5.7H_2O$	+	+		
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	+	+		
Διοζείδιο του νατρίου	+	+		
Ερτιζίτης			+	+
$Na_2Si_4O_9$			+	+
Χριστοβαλίτης			+	+

Πίνακας 6.11 : Ορυκτολογικές φάσεις επικαθίσεων γυάλινων φιαλών.

#### 6.3.2 Μέθοδος FT-IR

#### 6.3.2.1 Αποτελέσματα και σχόλια

Σκοπός των μετρήσεων FTIR ήταν ο προσδιορισμός των ενώσεων που προέκυψαν στην εσωτερική επιφάνεια των φιαλών πράσινου χρώματος, μετά την θέρμανση τους σε περιβάλλοντα που χαρακτηρίζονταν από την παρουσία διαλυμάτων NaOH και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M και σε συνάρτηση με συγκεκριμένους χρόνους. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η καταγραφή τόσο κρυσταλλικών όσο και άμορφων ενώσεων και επίσης σε μικρές συγκεντρώσεις.

Παρακάτω δίδονται τα φάσματα των επικαθίσεων και τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων καθώς και οι παράμετροι των πειραμάτων.



Εικόνα 6.16 : Φάσμα FTIR επικαθίσεων που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής και που παρέμειναν για 35 ημέρες στους 60°C.



Εικόνα 6.17 : Φάσμα FTIR επικαθίσεων που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής και που παρέμειναν για 35 ημέρες στους 60°C.

Επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός ενώσεων φθοράς σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH με την μέθοδο του FT-IR. Σχηματίζονται διαφορετικές ενώσεις φθοράς σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και από το XRD.

#### 6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκέντρωση του πυριτίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν στις φιάλες νέας παραγωγής εμφανίζει αυξητική τάση με το πέρασμα των 35 ημερών, σε όλα τα δείγματα (όξινα, βασικά και ουδέτερα περιβάλλοντα). Η ίδια τάση εμφανίζεται και στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες παλιάς παραγωγής. Στις φιάλες παλιάς παραγωγής η διαλύτωση δείχνει να είναι ποσοτικά μεγαλύτερη.

Η συγκέντρωση του ασβεστίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν τόσο στης παλιάς όσο και στης νέας παραγωγής φιάλες εμφανίζει αυξομειώσεις, στο πέρασμα των ημερών. Αυτή η συμπεριφορά είναι λογική, αφού στην περίπτωση του ασβεστίου λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο, το ασβέστιο διαλυτώνεται και σχηματίζει ενώσεις όπως CaCl<sub>2</sub>. Οι ενώσεις αυτές επικάθονται στα τοιχώματα της φιάλης προστατεύοντάς την από περαιτέρω διαλύτωση στοιχείων. Στη συνέχεια, οι ενώσεις αυτές αποκολλώνται από τα τοιχώματα του γυαλιού και καθιζάνουν, ενώ νέα ποσότητα ασβεστίου διαλυτώνεται από τα τοιχώματα του μπουκαλιού.

Όσον αφορά τις επικαθήσεις υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση των στοιχείων σε παλιά και νέα παραγωγή σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> δείχνοντας μία σαφή τάση φθοράς των αποθηκευμένων φιαλών. Παραπλήσια είναι και η φθορά στο NaOH. Στο τελευταίο αυτό περιβάλλον φαίνεται να επηρεάζεται σε πολύ μικρό ποσοστό και το νάτριο του γυαλιού. Γενικά όμως, η φθορά όπως διαπιστώνεται από τις συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερη σε περιβάλλον NaOH. Επιβεβαιώνεται η παρασκευή ενώσεων φθοράς σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, αλλά και σε διαφορετικές ενώσεις και από το XRD και το FT-IR.

### 7. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΤΗΣ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ

#### 7.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Για να μελετηθεί η φθορά της εξωτερικής επιφάνειας των γυάλινων φιαλών πράσινου χρώματος, ώστε να έχουμε πλήρη εικόνα της φθοράς που συμβαίνει στο γυαλί, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Χρησιμοποιώντας βαριοπούλα, κομματιάστηκαν γυάλινα μπουκάλια πράσινου χρώματος τόσο παλιάς όσο και νέας παραγωγής. Το επόμενο βήμα ήταν να επιλεχθούν τα μεγαλύτερα κομμάτια γυαλιού από τις κομματιασμένες φιάλες, των οποίων το εμβαδόν υπολογίσθηκε προσεγγιστικά, και να τοποθετηθούν σε πλαστικούς περιέκτες από πολυπροπυλένιο (PP). Οι πλαστικοί περιέκτες είχαν υποστεί επεξεργασία, αφού στο χείλος του καθενός είχαν δημιουργηθεί τρύπες και είχε σχηματισθεί ειδικό πλέγμα από πετονιά, ώστε κάθε κομμάτι γυαλιού να ισορροπεί πάνω σε αυτό το ειδικό πλέγμα. Η παραπάνω επιπρόσθετη κατασκευή κρίθηκε απαραίτητη αφού ήταν επιθυμητό η εξωτερική επιφάνεια του γυαλιού να έρχεται σε επαφή με το εκάστοτε χρησιμοποιούμενο διάλυμα κατά μήκος όλης της επιφάνειας της, πράγμα το οποίο δεν θα επιτυγγανόταν αν τα κομμάτια γυαλιού τοποθετούνταν απευθείας στο πυθμένα του περιέκτη και έρχονταν σε επαφή με την πλαστική του επιφάνεια παρά με το διάλυμα. Με αυτόν τον τρόπο, τα κομμάτια του γυαλιού έρχονται σε επαφή με το διάλυμα με το οποίο πληρώνεται ο περιέκτης, έχοντας ελάχιστες απώλειες στα σημεία που η πετονιά κρατάει το κομμάτι του γυαλιού.



Εικόνα 7.1 : Πλαστικός περιέκτης πολυπροπυλενίου με πλέγμα από πετονιά. (BHMA  $1^{\circ}$ )



Εικόνα 7.2 : Πλαστικός περιέκτης πολυπροπυλενίου, έχοντας κομμάτι γυαλιού ισορροπημένο πάνω στο πλέγμα και πληρωμένος με διάλυμα. (BHMA 2°)

Οι περιέκτες πληρώθηκαν με όξινα διαλύματα (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl), βασικά διαλύματα (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και ουδέτερα διαλύματα (απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό). Για κάθε διάλυμα ετοιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικοί περιέκτες με τους δύο να περιλαμβάνουν κομμάτια γυαλιού παλιάς παραγωγής και τους υπόλοιπους να περιλαμβάνουν κομμάτια γυαλιού νέας παραγωγής. Το ένα ζευγάρι περιεκτών παλιάς και νέας παραγωγής τοποθετήθηκε σε πυριατήριο στους 60°C, ενώ το άλλο ζευγάρι τοποθετήθηκε σε κατάψυξη στους  $-20^{\circ}$ C. Οι περιέκτες παρέμειναν στους  $60^{\circ}$ C και στους  $-20^{\circ}$ C, αντίστοιχα, για 7 ημέρες. Το πείραμα επαναλήφθηκε για περιέκτες που παρέμειναν στις παραπάνω συνθήκες για 15 ημέρες. Όλοι οι περιέκτες καλύφθηκαν με κομμάτια αλουμινόχαρτου, τοποθετημένα έτσι ώστε η γυαλιστερή πλευρά του να ακουμπάει το στόμιο των περιεκτών, με σκοπό να έχουμε ελάχιστες απώλειες θερμότητας λόγω της αντανάκλασης της στο εσωτερικό του περιέκτη. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρόνου, οι περιέκτες απομακρύνθηκαν από το πυριατήριο και την κατάψυξη, αντίστοιχα, και αφαιρέθηκαν τα κομμάτια αλουμινόχαρτου που είχαν χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των περιεκτών. Εν συνεχεία, τα διαλύματα συλλέχτηκαν σε πλαστικά φιαλίδια και τα γυάλινα κομμάτια σε πλαστικά σακουλάκια, για περαιτέρω μελέτη και επεξεργασία. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα αλουμινόχαρτα που χρησιμοποιήθηκαν για την κάλυψη των περιεκτών εμφάνισαν φθορές μετά το πέρας των πειραμάτων. Μεγαλύτερες φθορές εμφάνισαν τα αλουμινόχαρτα που είχαν τοποθετηθεί για κάλυψη στους περιέκτες στο πυριατήριο από αυτά που είχαν τοποθετηθεί στην κατάψυξη. Τέλος, πρέπει να σημειώσουμε ότι τα διαλύματα υπέστησαν διήθηση πριν την εισαγωγή τους στα πλαστικά φιαλίδια, ώστε να απομακρυνθούν ξένα σώματα, όπως κομματάκια από το φθαρμένο αλουμινόχαρτο.



Εικόνα 7.3 : Πλαστικός περιέκτης πολυπροπυλενίου που εμπεριέχει το κομμάτι γυαλιού και το διάλυμα καλυμμένος με αλουμινόχαρτο. (BHMA 3°)

Τα διαλύματα, με τα οποία πληρώθηκαν οι πλαστικοί περιέκτες, παρασκευάστηκαν με σκοπό να έχουν περιεκτικότητα 1 Μ. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 500 ml. Οι όγκοι των διαλυμάτων και η μάζα των ουσιών, που μεταγγίσθηκαν στις ογκομετρικές φιάλες, για την παρασκευή των τελικών διαλυμάτων (με τα οποία πληρώθηκαν οι πλαστικοί περιέκτες) και οι αρχικές τους περιεκτικότητες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Διάλυμα	Περιεκτικότητες Πρώτων Υλών	Όγκος ή Μάζα Διαλυμένης Ουσίας
HNO <sub>3</sub>	65% w/v	34,7 ml
$H_2SO_4$	95-97% w/v	27,93 ml
HCl	>37%	43,10 ml
NaOH	-	20 gr
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	53 gr
Απιονισμένο	-	500 ml
Υπερκαθαρό	-	500 ml

Πίνακας 7.1 : Περιεκτικότητες, όγκοι ή μάζες διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τα κομμάτια
πράσινου γυαλιού.

Κατά την παραμονή των περιεκτών στους 60°C, το νερό των των υδατικών διαλυμάτων εξατμίσθηκε, ολικώς ή μερικώς, οπότε για να παραληφθούν τα ιόντα και να μελετηθούν περαιτέρω επαναδιαλύθηκαν με ογκομετρημένη ποσότητα νερού και έτσι παραλήφθηκαν. Τα πιάτα επιλέχθηκε να είναι από πολυπροπυλένιο διότι το πολυμερές αυτό δεν περιέχει στην αλυσίδα του πυρίτιο (Si), όπως φαίνεται και από το τμήμα του μακρομορίου του που παρουσιάζεται παρακάτω :

$$\begin{array}{cccc} - & CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 - \\ & / & / \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

Επιπρόσθετα, το συγκεκριμένο πολυμερές έχει οριακή θερμοκρασιακή περιοχή χρησιμοποιήσεως  $70^{\circ}$ C –  $100^{\circ}$ C και θερμοκρασία τήξεως (T<sub>m</sub>) 160 –  $208^{\circ}$ C. Έτσι, δεν επηρεάζεται από τις θερμοκρασίες στις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα.[60,61].



Εικόνα 7.4 : Περιέκτες πολυπροπυλενίου πληρωμένοι με ΗΝΟ₃ και ΝaOH και κομμάτια γυάλινης φιάλης πράσινου χρώματος νέας και παλιάς παραγωγής (όπως φαίνονται στην εικόνα) πριν εισαχθούν στους 60° C.

Στους παρακάτω πίνακες καταγράφονται τα pH που μετρήθηκαν και τα ιόντα που περιέχουν τα τελικά διαλύματα, ενώ διαμορφωμένα διαγράμματα με τις παρουσιαζόμενες πειραματικές μετρήσεις απεικονίζουν παραστατικά τις μεταβολές.

Για παραμονή των κομματιών στους 60°C δίνονται οι παρακάτω πίνακες και το γράφημα :

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,05	2,9
$H_2SO_4$	0,05	0,05
HCl	2,5	2,9
NaOH	13,3	13,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,8	10,7
Απιονισμένο	6,1	5,7
Υπερκαθαρό	6,6	6,1

Πίνακας 7.2 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C.



#### Εικόνα 7.5 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C.

Τα pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες Spite νέας παραγωγής για 7 και 15 μέρες παραμονής στους 60°C παρουσιάζουν γενικά στα περισσότερα διαλύματα μικρές μεταβολές είτε προς τα πάνω (NaOH) είτε προς τα κάτω (Na2CO3, Απιονισμένο, Υπερκαθαρό). Παρ' όλα αυτά, στο διάλυμα του HNO<sub>3</sub> και του HCl παρατηρούνται αυξημένες τιμές pH συγκρινόμενες με τις τιμές που θα αναμενόταν για τα διαλύματα αυτά, γεγονός που κατά πάσα πιθανότητα

οφείλεται στην τήξη της πετονιάς, που παρατηρήθηκε στους περιέκτες αυτούς, λόγω της θερμοκρασίας, και συνεπακόλουθα στην ενσωμάτωση της στα διαλύματα των HNO<sub>3</sub> και HCl. Το συμβάν αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί υπεύθυνο για τα αυξημένα επίπεδα του pH.

Πίνακας 7.3 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,89125	0,00126
$H_2SO_4$	1,7825	1,7825
HCl	0,00316	0,00126
NaOH	5,01*10 <sup>-14</sup>	3,98*10 <sup>-14</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,58*10 <sup>-11</sup>	1,99*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	7,94*10 <sup>-7</sup>	1,99*10 <sup>-6</sup>
Υπερκαθαρό	2,51*10-7	7,94*10-7

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα ιόντα μειώνονται με το πέρασμα των ημερών στο διάλυμα NaOH και αυξάνονται στο διάλυμα του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, στο απιονισμένο νερό και στο υπερκαθαρό νερό. Δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για τις περιπτώσεις των όξινων διαλυμάτων HNO<sub>3</sub> και HCl λόγω της αστοχίας που συντελέστηκε κατά την διάρκεια του πειράματος με την τήξη της πετονιάς.

Πίνακας 7.4 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες
πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής
μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,05	2,7
$H_2SO_4$	0,05	0,05
HCl	2,9	2,2
NaOH	13,3	13,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,8	10,7
Απιονισμένο	6,4	5,5
Υπερκαθαρό	5,1	6,7



#### Εικόνα 7.6 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C.

Τα pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες Spite παλιάς παραγωγής για 7 και 15 μέρες παραμονής στους 60°C παρουσιάζουν γενικά στα περισσότερα διαλύματα μικρές μεταβολές είτε προς τα πάνω (υπερκαθαρό νερό) είτε προς τα κάτω (Na2CO3, Απιονισμένο), ενώ υπάρχουν και διαλύματα που το pH τους διατηρείται σταθερό χωρίς αλλαγές. Παρ' όλα αυτά, στο διάλυμα του HNO<sub>3</sub> με χρόνο παραμονής 15 ημέρες και στο διάλυμα του HCl παρατηρούνται αυξημένες τιμές pH συγκρινόμενες με τις τιμές που θα αναμενόταν για τα διαλύματα αυτά, γεγονός που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην τήξη της πετονιάς, που παρατηρήθηκε στους περιέκτες αυτούς, λόγω της θερμοκρασίας, και συνεπακόλουθα στην ενσωμάτωση της στα διαλύματα των HNO<sub>3</sub> και HCl. Το συμβάν αυτό θα μπορούσε να θεωρηθεί υπεύθυνο για τα αυξημένα επίπεδα του pH.

Πίνακας 7.5 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους 60°C.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,89125	0,00199
$H_2SO_4$	1,7825	1,7825
HCl	0,00126	0,00631
NaOH	5,01*10 <sup>-14</sup>	5,01*10 <sup>-14</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,59*10 <sup>-11</sup>	2*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	3,98*10 <sup>-7</sup>	3,16*10 <sup>-6</sup>
Υπερκαθαρό	7,94*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-7</sup>

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, διαπιστώνεται ότι τα ιόντα μειώνονται με το πέρασμα των ημερών στο υπερκαθαρό νερό και αυξάνονται στο διάλυμα του  $Na_2CO_3$  και στο απιονισμένο νερό. Ο αριθμός των ιόντων μένει ίδιος για τα διαλύματα  $H_2SO_4$  και NaOH, αφου το pH τους δεν μεταβάλλεται. Δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για τις περιπτώσεις των όξινων διαλυμάτων  $HNO_3$  και HCl λόγω της αστοχίας που συντελέστηκε κατά την διάρκεια του πειράματος με την τήξη της πετονιάς.

Για παραμονή των κομματιών στους  $-20^{\rm o}C$ δίνονται οι παρακάτω πίνακες και το γράφημα :

Πίνακας 7.6 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες
πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής
μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,05	0,05
$H_2SO_4$	0,05	0,05
HCl	0,05	0,05
NaOH	13,1	13,31
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,68	10,72
Απιονισμένο	10,67	10,43
Υπερκαθαρό	9,56	9,65



#### Εικόνα 7.7 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C.

Όσον αφορά την διεξαγωγή του πειράματος στους -20°C, τα pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες Spite νέας παραγωγής για 7 και 15 μέρες παραμονής παρουσιάζουν σε όλα τα διαλύματα μικρές μεταβολές, όπως φαίνεται και από το χαρακτηριστικό γράφημα. Σε αυτήν την θερμοκρασία δεν αντιμετωπίσθηκαν προβλήματα με το πλέγμα της πετονιάς.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,89125	0,89125
$H_2SO_4$	1,7825	1,7825
HCl	0,89125	0,89125
NaOH	7,94*10 <sup>-14</sup>	4,9*10 <sup>-14</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,09*10 <sup>-11</sup>	1,91*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	2,14*10 <sup>-11</sup>	3,72*10 <sup>-11</sup>
<b>Υπερκαθαρό</b>	2,75*10 <sup>-10</sup>	2,24*10 <sup>-10</sup>

Πίνακας 7.7 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος νέας παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C.

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον παραπάνω πίνακα, τα ιόντα έχουν την τάση να μειώνονται ή να διατηρούνται σταθερά στον αρχικό αριθμό τους. Εξαίρεση στον κανόνα αυτό αποτελεί η συμπεριφορά των ιόντων που περιέχονται στο απιονισμένο νερό και τα οποία αυξάνονται σε μικρό βαθμό με το πέρας του πειράματος.

Πίνακας 7.8 : Καταγραφή των ΡΗ των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,05	0,05
$H_2SO_4$	0,05	0,05
HCl	0,05	0,05
NaOH	13,2	13,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,9	10,9
Απιονισμένο	6,5	7
Υπερκαθαρό	9,1	7,8



Εικόνα 7.8 : Γραφική αναπαράσταση των pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C. Όσον αφορά την διεξαγωγή του πειράματος στους -20°C, τα pH των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες Spite παλιάς παραγωγής για 7 και 15 μέρες παραμονής παρουσιάζουν σε όλα τα διαλύματα μικρές μεταβολές, όπως φαίνεται και από το χαρακτηριστικό γράφημα. Παρ' όλα αυτά στη περίπτωση του υπερκαθαρού νερού παρατηρείται μία αρκετά μεγάλη αλλαγή του pH από 9,1 σε 7,8.

Πίνακας 7.9 : Καταγραφή των ιόντων των διαλυμάτων που περιέχονταν σε πλαστικούς περιέκτες πολυπροπυλενίου μαζί με κομμάτια γυαλιού από φιάλες πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής μετά το πέρας 7 και 15 ημερών παραμονής στους -20°C.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,89125	0,89125
$H_2SO_4$	1,7825	1,7825
HCl	0,89125	0,89125
NaOH	6,31*10 <sup>-14</sup>	7,94*10 <sup>-14</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,26*10 <sup>-11</sup>	1,26*10 <sup>-11</sup>
Απιονισμένο	3,16*10-7	1*10-7
Υπερκαθαρό	7,94*10 <sup>-10</sup>	1,58*10 <sup>-8</sup>

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον παραπάνω πίνακα, τα ιόντα έχουν την τάση να διατηρούνται σχεδόν σταθερά στον αρχικό αριθμό τους στις περισσότερες περιπτώσεις. Εξαίρεση στον κανόνα αυτό αποτελεί η συμπεριφορά των ιόντων που περιέχονται στο υπερκαθαρό νερό.

## 7.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΟΜΜΑΤΙΩΝ ΑΠΟ ΦΙΑΛΕΣ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Για την μελέτη των κομματιών των φιαλών πράσινου χρώματος και των διαλυμάτων στα οποία τα κομμάτια παρέμειναν, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι ανάλυσης.

- ο Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)
- ο Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής Σάρωσης (SEM)

#### 7.2.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

#### 7.2.1.1 Αποτελέσματα και σχόλια AAS

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις ιόντων Si και Ca ανά μονάδα επιφάνειας κομματιών γυαλιού από τα δείγματα, που προέρχονται από την παραμονή με κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος γυαλιού παλιάς και νέας παραγωγής σε περιέκτες

πληρωμένους με διάφορα διαλύματα, τόσο στους 60°C όσο και στους -20°C για 7 και 15 ημέρες χρόνο παραμονής.

Για τους 60°C δίνονται οι εξής πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν :

#### Πίνακας 7.10 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,98485	1,23814
$H_2SO_4$	0,89089	1,60591
HCI	0,64643	2,25852
NaOH	2,23797	2,12614
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,43623	1,52247
Απιονισμένο	0,61591	2,06497
Υπερκαθαρό	0,62893	2,02398

Πίνακας 7.11 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	1,65743	0,32516
$H_2SO_4$	1,90763	0,47931
HCI	1,89751	0,43299
NaOH	1,91299	3,93271
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,68970	3,27074
Απιονισμένο	0,46898	2,72127
Υπερκαθαρό	0,53859	3,04611



#### Εικόνα 7.9 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το διάγραμμα, τόσο στην παλιά όσο και στην νέα παραγωγή και για έκθεση είτε σε 7 ημέρες είτε σε 15 ημέρες γίνεται φανερό ότι αυξανομένου του pH του διαλύματος που αλληλεπιδρά με την εξωτερική επιφάνεια του γυαλιού αυξάνεται και η συγκέντρωση ιόντων Si/cm<sup>2</sup> που καταγράφονται. Έτσι, ενδεικτικά, η μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων πυριτίου ανά μονάδα επιφάνειας παρατηρείται για κομμάτια παλιάς παραγωγής που έχουν παραμείνει 15 ημέρες στους 60°C υπό την επίδραση διαλύματος ΝαΟΗ και η μικρότερη για κομμάτια γυαλιού παλιάς παραγωγής που έχουν παραμείνει 15 ημέρες στους 60°C υπό την επίδραση διαλύματος ΗΝΟ<sub>3</sub>.

	Χρονικό διά <del>στ</del> ημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,02960	0,01534
$H_2SO_4$	0,00108	0,00633
HCl	0,14728	0,08918
NaOH	0,01066	0,02981
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,19723	0,12159
Απιονισμένο	0,02134	0,93259
Υπερκαθαρό	0,07719	0,46372

Πίνακας 7.12 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες.

Πίνακας 7.13 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,02960	0,01534
$H_2SO_4$	0,00108	0,00633
HCl	0,14728	0,08918
NaOH	0,01066	0,02981
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,19723	0,12159
Απιονισμένο	0,02134	0,93259
Υπερκαθαρό	0,07719	0,46372



#### Εικόνα 7.10 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους 60°C για 7 και 15 μέρες.

Όσον αφορά την συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου ανά μονάδα επιφάνειας από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρείται για κομμάτια γυαλιού νέας παραγωγής που παρέμειναν 15 ημέρες στους 60°C με απιονισμένο νερό και η μικρότερη για κομμάτια γυαλιού νέας και παλιάς παραγωγής που παρέμειναν 7 ημέρες στους 60°C υπό την επίδραση διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Για τους -20°C δίνονται οι εξής πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν :

Πίνακας 7.14 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,05637	0,05358
$H_2SO_4$	0,28745	0,46818
HCl	0,17227	0,06776
NaOH	0,41295	0,52562
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,53805	0,32152
Απιονισμένο	0,30139	0,00143
Υπερκαθαρό	0,20592	0,98082

Πίνακας 7.15 : Συγκεντρώσεις ιόντων Si/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,49301	0,59509
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,07279	0,61771
HCI	0,07695	0,09408
NaOH	0,43774	0,61161
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,80846	0,49940
Απιονισμένο	0,00076	0,01691
Υπερκαθαρό	0,43428	0,42413


# Εικόνα 7.11 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Si/cm² επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το διάγραμμα, υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των ιόντων πυριτίου τόσο στην παλιά όσο και στην νέα παραγωγή και για έκθεση είτε σε 7 ημέρες είτε σε 15 ημέρες. Ενδεικτικά, η μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων πυριτίου ανά μονάδα επιφάνειας παρατηρείται για κομμάτια παλιάς παραγωγής που έχουν παραμείνει 7 ημέρες στους -20°C υπό την επίδραση διαλύματος  $H_2SO_4$  και η μικρότερη για κομμάτια γυαλιού παλιάς παραγωγής που έχουν παραμείνει 7 ημέρες στους -20°C με απιονισμένο νερό.

Πίνακας 7.16 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm² επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα
που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος νέας παραγωγής, τα οποία
εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,00762	0,17814
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03664	0,05286
HCI	0,02536	0,08816
NaOH	0,00081	0,00073
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,75770	0,29608
Απιονισμένο	0,44403	0,06441
Υπερκαθαρό	3,88359	0,12188

Πίνακας 7.17 : Συγκεντρώσεις ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια φιαλών πράσινου χρώματος παλιάς παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες.

	Χρονικό διάστημα παραμονής 7 ημερών	Χρονικό διάστημα παραμονής 15 ημερών
HNO <sub>3</sub>	0,01854	0,00085
$H_2SO_4$	0,11575	0,04444
HCl	0,03447	0,18614
NaOH	0,03297	0,00055
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,74557	0,46240
Απιονισμένο	0,05775	0,11860
Υπερκαθαρό	0,04683	0,05193



## Εικόνα 7.12 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ιόντων Ca/cm<sup>2</sup> επιφάνειας γυάλινων κομματιών από τα διαλύματα που προέκυψαν από τα κομμάτια πράσινου χρώματος παλιάς και νέας παραγωγής, τα οποία εκτέθηκαν σε διάφορα διαλύματα στους -20°C για 7 και 15 μέρες.

Όσον αφορά την συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου ανά μονάδα επιφάνειας από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρείται για κομμάτια γυαλιού νέας παραγωγής που παρέμειναν 7 ημέρες στους -20°C με υπερκαθαρό νερό και η μικρότερη για κομμάτια γυαλιού παλιάς παραγωγής που παρέμειναν 15 ημέρες στους -20°C υπό την επίδραση διαλύματος NaOH.

## 7.2.2 Μέθοδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

## 7.2.2.1 Γενικά

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.[28]

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης των υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασσική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον σκοπό αυτό. Ωστόσο, η διακρισιμότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. [62] Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κτλ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Election Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στην συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).[28]

Σήμερα, λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακρισιμότητα μέσω τριών τεχνικών : της σαρωτικής ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας (scanning electron microscopy, SEM), της σαρωτικής μικροσκοπίας (φαινομένου) σήραγγας (scanning tunneling microscopy, STM) και της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (atomic force microscopy, AFM). Οι δύο τελευταίες τεχνικές αναφέρονται μερικές φορές ως σαρωτική μικροσκοπία δειγματολήπτη (scanning probe microscopy, SPM).[62]

Για την λήψη εικόνας με κάθε μία από τις τεχνικές αυτές. Η επιφάνεια του στερεού δείγματος εξετάζεται με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη – ανιχνευτή (probe). Η παλινδρομική σάρωση είναι ένας τρόπος σάρωσης παρόμοιος με αυτόν που χρησιμοποιείται στους σωλήνες καθοδικών ακτινών ή στους δέκτες τηλεόρασης. Μία δέσμη ηλεκτρονίων : 1<sup>ον</sup> σαρώνει μία επιφάνεια σε ευθεία γραμμή (την διεύθυνση x), 2<sup>ον</sup> επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και 3<sup>ον</sup> μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά την διάρκεια, της σάρωσης λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας (διεύθυνση z) και αποθηκεύεται στον υπολογιστή όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.[62]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, προκειμένου να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στην μορφολογία και στην σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.[28]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (Electron Probe Microanalysis, EPME) για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Επιφάνειες που έχουν υποστεί προσεκτική λείανση μπορούν να παρατηρηθούν ικανοποιητικά με μεγεθύνσεις από 10 έως 40,000 φορές. Η καλύτερη διακριτική ικανότητα του SEM είναι 100 angstrom (10 nm) όταν το μικροσκόπιο είναι καλής ποιότητας και με άριστες συνθήκες λειτουργίας. Το κυριότερο, όμως, πλεονέκτημα είναι το μεγάλο βάθος πεδίου. Αυτό δίνει την δυνατότητα να εξετάζονται και επιφάνειες ανώμαλες, χωρίς λείανση, π.χ. θραυσιγενείς επιφάνειες.[73]

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.[28]

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μία καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω τέσσερις παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες :

- 1. Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- 2. Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 3. Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- 4. Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν :

- Φόρτιση : Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (για να μη συμβαίνει αυτό στο δείγμα θα πρέπει αυτό να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης).
- ο Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Θέρμανση του δείγματος

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.



Εικόνα 7.13 : Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης SEM.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι :

- Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- 3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. [28]

Πιο αναλυτικά, το ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας από 0 έως 50 keV), η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, οι οποίοι είναι συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα, καταλήγει να έχει διάμετρο 2-10 nm, η ελάχιστη τιμή της οποίας περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης το οποίο δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA (10<sup>-12</sup> A), για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου Σήμα / Θόρυβος. Η λεπτή αυτή δέσμη κατευθύνεται, με την βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE = Secondary Electrons), με ενέργειες 2 έως 5 eV, και οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων (BSE = Back – Scattered Electrons), με ενέργειες που κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Εκπέμπονται, επίσης, ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή γαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες Χ αλλά και φωταύγεια. Τα προηγούμενα σήματα, αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και στην συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μίας εξωτερικής (ανεξάρτητης) καθοδικής δέσμης, η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση η οποία οδηγεί την δέσμη του μικροσκοπίου. Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυμένη απεικόνιση, στην φθορίζουσα οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου. Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), τον μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για την σύνθεση) και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά). Όταν η σάρωση είναι πολύ αργή παρατηρείται απλώς μία φωτεινή κηλίδα μεταβλητής έντασης να σαρώνει την οθόνη. Όταν όμως η ταχύτητα της σάρωσης αυξηθεί πάνω από ένα όριο, τότε βλέπουμε την εικόνα. Η εικόνα μπορεί να φωτογραφηθεί και για να γίνει αυτό πρέπει η σάρωση να είναι αρκετά αργή, ώστε η δέσμη να προσβάλει αρκετά το φιλμ, αυτό βέβαια σε συνάρτηση με την ευαισθησία του.[74]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χώματα, μεταλλικές επιφάνειες κτλ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε την δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις Ο συνδυασμός του SEM με XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλυπτικών και η αποτελεσματικότητα τους ελέγχονται με τις εικόνες του SEM.[28]

## 7.2.2.2 Αποτελέσματα και σχόλια SEM



Εικόνα 7.14 : Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – αναφοράς (μεγέθυνση x 1000)



## Εικόνα 7.15 : Διάγραμμα και πίνακας. Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής - αναφοράς (μεγέθυνση x 1000)

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται ένα κομμάτι από φιάλη πράσινου χρώματος που δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία και χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς. Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε δύο σημεία του, μας δείχνει ότι στο γυαλί υπάρχει μεγάλο ποσοστό οξυγόνου και πυριτίου. Επίσης αρκετά μεγάλο είναι και το ποσοστό του νατρίου και του ασβεστίου ενώ σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν μαγνήσιο, αργίλιο και κάλιο.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται δύο δείγματα γυαλιού από φιάλη πράσινου χρώματος τα οποία παρέμειναν σε διαλύματα α) HCl και β) HNO<sub>3</sub> για 15 ημέρες . Στην επιφάνεια του γυαλιού δεν παρατηρούνται πλέον τα μαύρα στίγματα σε σχέση με το δείγμα γυαλιού που χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς. Αντίθετα οι επιφάνειες και των δύο δειγμάτων δείχνουν ομοιόμορφες.



Εικόνα 7.16 : Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – α) HCl και β)HNO<sub>3</sub> (μεγέθυνση x 1000)



Element	Wt %
(Black Spot)	
0	40.54
Na	7.90
Mg	1.80
0	
Al	1.23
Si	38.24
Κ	-
Ca	9.05

Εικόνα 7.17 : Διάγραμμα και πίνακας. Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής– 15 μέρες σε HCl (μεγέθυνση x 1000)



Εικόνα 7.18 : Διάγραμμα και πίνακας. Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής − 15 μέρες σε HNO₃ (μεγέθυνση x 1000)

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται γυαλί από φιάλη πράσινου χρώματος, που παρέμεινε 15 ημέρες σε διάλυμα NaOH (x1000). Στην επιφάνεια του γυαλιού παρατηρούνται εμφανείς αλλαγές σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, που είτε είναι φθορά με την μορφή κρατήρων και ρηγματώσεων είτε ενώσεις που σχηματίστηκαν από την δομική διάλυση του πυριτικού δικτύου και έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια του δείγματος.



Εικόνα 7.19 : Κομμάτι γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – ΝαΟΗ 15 ημέρες (μεγέθυνση x 1000)



Εικόνα 7.20 : Διάγραμμα και πίνακας. Στοιχειακή ανάλυση κομματιού γυάλινου μπουκαλιού νέας παραγωγής – 15 μέρες σε NaOH (μεγέθυνση x 1000)

Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει αυξημένα επίπεδα οξυγόνου και νατρίου σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και μειωμένα επίπεδα πυριτίου και ασβεστίου. Έντονες διαφορές παρατηρούνται μεταξύ των λευκών και των μαύρων σημείων. Στα μαύρα σημεία εμφανίζονται μικρότερα ποσοστά οξυγόνου και ασβεστίου σε σχέση με αυτά των λευκών σημείων, ενώ τα ποσοστά του νατρίου και του πυριτίου είναι αυξημένα.

## 7.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που περιέχονταν σε διαλύματα στους 60°C, εμφανίζει αύξηση κατά την παραμονή από την 7 στη 15 ημέρα καθώς και από γυαλί νέας παραγωγής σε παλιάς παραγωγής. Το γεγονός αυτό ενισχύεται από την κινητική του φαινομένου που μελετήθηκε με τις ολόκληρες φιάλες όπου η διαλύτωση του πυριτίου στους 60 βαθμούς σταδιακά αυξάνεται με την αύξηση των ηλικιών. Αντίθετα, η συγκέντρωση ασβεστίου δείχνει να αυξάνεται κατά την παραμονή των διαλυμάτων στη θερμοκρασία 60°C από τις 7 στις 15 ημέρες ενώ να μειώνεται από γυαλί νέας παραγωγής σε παλιάς παραγωγής. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω της πρότερης διάβρωσης των δειγμάτων από περιβαλλοντικούς παράγοντες κατά τους οποίους έχει σχηματιστεί ένα προστατευτικό στρώμα γέλης στην επιφάνεια του γυάλινου δείγματος.

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που ήταν εμβαπτισμένα σε διαλύματα σε -20°C εμφανίζει αύξηση. Ωστόσο, η διαλύτωση, που πραγματοποιείται στα δείγματα της κατάψυξης είναι λιγότερο έντονη, από ότι στα δείγματα στη ψηλότερη θερμοκρασία. Το ίδιο ακριβώς, ισχύει και για τη συγκέντρωση του ασβεστίου των δειγμάτων που παρέμειναν στην κατάψυξη.

Σε όλα τα δείγματα, και σε αυτά που παρέμειναν στην υψηλή θερμοκρασία και σε αυτά της χαμηλής θερμοκρασίας, διαπιστώνεται ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα το γυαλί.

Τέλος, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαίωσαν ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα την επιφάνεια του γυαλιού, σε σύγκριση με το όξινο περιβάλλον.

# 8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

## 8.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, από την παραπάνω μελέτη, που πραγματοποιήθηκε, για το γυαλί θετικής οξειδωαναγωγικής αξίας (πράσινου χρώματος) προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

#### Μέλετη διαβρώσης Λειοτριβιμμένου γυαλιού

Γενικά, από την μελέτη της επεξεργασμένης κόνεως γυαλιού από όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα, προκύπτει ότι η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την επεξεργασία της κόνεως του γυαλιού με τα αλκαλικά διαλύματα σε σχέση με τα όξινα και μεγαλύτερη στα δείγματα που προέρχονται από φιάλες πράσινου χρώματος που βρίσκονταν αποθηκευμένες σε εξωτερικό χώρο για μεγάλο χρονικό διάστημα (παλιά παραγωγή).

Όσον αφορά στη διαλύτωση ασβεστίου, αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα διηθήματα νέας παραγωγής, HNO<sub>3</sub>, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH. Πολύ μεγάλη συγκέντρωση ασβεστίου παρατηρείται στο δείγμα HCl νέας παραγωγής λόγω της δημιουργίας CaCl<sub>2</sub>.

Συγκρινόμενα τα δείγματα που κατεργάστηκαν σους 60°C σε σχέση με αυτά που κατεργάστηκαν στους -20 °C παρατηρείται μία αναστολή του φαινομένου της διάβρωσης τόσο στο πυρίτιο όσο και στο ασβέστιο.

Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις με FT-IR και με την μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειας των κόκκων της κόνεως. Στα μεν αποτελέσματα του FT-IR παρατηρούνται μετατοπίσεις στους κύριους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου ενώ η μεταβολή της τιμής του ζ-δυναμικού δείχνει την μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων.

#### Μέλετη διαβρώσης Εσωτερικής επιφανείας γυαλινών φιαλών

Η συγκέντρωση του πυριτίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν στις φιάλες νέας παραγωγής εμφανίζει αυξητική τάση με το πέρασμα των 35 ημερών, σε όλα τα δείγματα (όξινα, βασικά και ουδέτερα περιβάλλοντα). Η ίδια τάση εμφανίζεται και στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, που περιέχονταν σε φιάλες παλιάς παραγωγής. Στις φιάλες παλιάς παραγωγής η διαλύτωση δείχνει να είναι ποσοτικά μεγαλύτερη.

Η συγκέντρωση του ασβεστίου των διαλυμάτων, που περιέχονταν τόσο στης παλιάς όσο και στης νέας παραγωγής φιάλες εμφανίζει αυξομειώσεις, στο πέρασμα των ημερών. Αυτή η συμπεριφορά είναι λογική, αφού στην περίπτωση του ασβεστίου λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο, το ασβέστιο διαλυτώνεται και σχηματίζει ενώσεις όπως CaCl<sub>2</sub>. Οι ενώσεις αυτές επικάθονται στα τοιχώματα της φιάλης προστατεύοντάς την από περαιτέρω διαλύτωση στοιχείων. Στη συνέχεια, οι ενώσεις αυτές αποκολλώνται από τα τοιχώματα του γυαλιού και καθιζάνουν, ενώ νέα ποσότητα ασβεστίου διαλυτώνεται από τα τοιχώματα του μπουκαλιού.

Όσον αφορά τις επικαθήσεις υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση των στοιχείων σε παλιά και νέα παραγωγή σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> δείχνοντας μία σαφή τάση φθοράς των αποθηκευμένων φιαλών. Παραπλήσια είναι και η φθορά στο NaOH. Στο τελευταίο αυτό περιβάλλον φαίνεται να επηρεάζεται σε πολύ μικρό ποσοστό και το νάτριο του γυαλιού. Γενικά όμως, η φθορά όπως διαπιστώνεται από τις συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερη σε

περιβάλλον NaOH. Επιβεβαιώνεται η παρασκευή ενώσεων φθοράς σε περιβάλλον Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και NaOH σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, αλλά και σε διαφορετικές ενώσεις και από το XRD και το FT-IR.

## Μέλετη διαβρώσης Εξωτερικής επιφανείας γυαλινών φιαλών

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που περιέχονταν σε διαλύματα στους 60°C, εμφανίζει αύξηση κατά την παραμονή από την 7 στη 15 ημέρα καθώς και από γυαλί νέας παραγωγής σε παλιάς παραγωγής. Το γεγονός αυτό ενισχύεται από την κινητική του φαινομένου που μελετήθηκε με τις ολόκληρες φιάλες όπου η διαλύτωση του πυριτίου στους 60 βαθμούς σταδιακά αυξάνεται με την αύξηση των ηλικιών. Αντίθετα, η συγκέντρωση ασβεστίου δείχνει να αυξάνεται κατά την παραμονή των διαλυμάτων στη θερμοκρασία 60°C από τις 7 στις 15 ημέρες ενώ να μειώνεται από γυαλί νέας παραγωγής σε παλιάς παραγωγής. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω της πρότερης διάβρωσης των δειγμάτων από περιβαλλοντικούς παράγοντες κατά τους οποίους έχει σχηματιστεί ένα προστατευτικό στρώμα γέλης στην επιφάνεια του γυάλινου δείγματος.

Η συγκέντρωση του πυριτίου, στα κομμάτια γυαλιού που ήταν εμβαπτισμένα σε διαλύματα σε -20°C εμφανίζει αύξηση. Ωστόσο, η διαλύτωση, που πραγματοποιείται στα δείγματα της κατάψυξης είναι λιγότερο έντονη, από ότι στα δείγματα στη ψηλότερη θερμοκρασία. Το ίδιο ακριβώς, ισχύει και για τη συγκέντρωση του ασβεστίου των δειγμάτων που παρέμειναν στην κατάψυξη.

Σε όλα τα δείγματα, και σε αυτά που παρέμειναν στην υψηλή θερμοκρασία και σε αυτά της χαμηλής θερμοκρασίας, διαπιστώνεται ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα το γυαλί.

Τέλος, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαίωσαν ότι το αλκαλικό περιβάλλον φθείρει εντονότερα την επιφάνεια του γυαλιού, σε σύγκριση με το όξινο περιβάλλον.

## 8.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Για περαιτέρω έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο θέμα προτείνονται τα παρακάτω:

- Μελέτη της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων γυαλιού με αρνητική οξειδοαναγωγική αξία, και σύγκριση των ιδιοτήτων τους με αυτές των γυαλιών με θετική οξειδοαναγωγική αξία.
- Σύγκριση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων, φιαλών από καθαρό γυαλί, με φιάλες που περιέχουν ποσοστό ανακυκλωμένου γυαλιού.
- Μελέτη της συμπεριφοράς των γυάλινων φιαλών, κατά τη μεταβολή άλλων παραγόντων, όπως υγρασία ή ύπαρξη υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και ο συνδυασμός αυτών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ε. Κ. Κοντού, Δ. Δ. Κοτζαμάνη, Β. Ν. Λαμπροπούλου, «Γυαλί, τεχνολογία, διάβρωση και συντήρηση», Αθήνα 1995, σελ. 19-59, 71-127,313-314.
- Σ. Λιοδάκης, «Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία», Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιανού, Αθήνα 2003, σελ. 770-774, 810-836.
- Ε. Ανοιχτομάτη, Μεταπτυχιακή εργασία με θέμα «Διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν την φθορά των γυάλινων επιφανειών», Αθήνα, Μάρτιος 2012, σελ 30-36, 50-76.
- 4. Ν. Παπαδόπουλος, Διδακτορική Διατριβή με θέμα «Μελέτη της επίδρασης χρωμοφόρων οξειδίων ανακυκλούμενου γυαλιού στις ιδιότητες της υάλου», Αθήνα 2002, σελ. 1,4-7,9-10,43-48,58,70-71.
- 5. John Harries, Carola Hicks, «Discovering stained glass», Edition: 3 1996
- 6. Ahmad Y Hassan, «The Manufacture of Coloured Glass and Assessment of Kitab al-Durra al-Maknuna», History of Science and Technology in Islam.
- 7. http://www.cmog.org
- 8. «The Ware Collection of Blaschka Glass Models and Plants», The Harvard Museum of Natural History
- Μπαμπινιώτης Γ., «Λεξικό της Νέας Ελληνικής Γλώσσας», Εκδόσεις Κέντρου Λεξικολογίας, Γ΄ Έκδοση, Αθήνα 2008, σελ 443.
- Rawson H., «Properties and application of glass», 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1980
- Ιατρίδης Β., «Η δομή του γυαλιού», Σημειώσεις Ε.Μ.Π. Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 1983
- 12. <u>http://www.ausetute.com.au</u>
- 13. Tooley F. V., «The handbook of glass manufacture», Books for Industry and the Glass Industry Magazine, New York, 1974
- 14. Vogel Werner, «Glass Chemistry», 2<sup>nd</sup> Edition, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994.
- 15. Νηστικάκη Α., Διπλωματική Εργασία με θέμα «Επίδραση της προσθήκης υαλοθραύσματος στον χρωματισμό της παραγόμενης υαλόμαζας», Αθήνα 1998
- 16. Henderson J., «Color controlling composition to obtain desired shade and hue», Glass Technology, 1995, 36(3), 68-69.
- Wright R. D., «Batch redox and color control», Glass Technology, 1988, 29(3), 91-93.
- 18. Bamford C. R., Color generation and control in glass (Glass Science and Technology Vol.2), 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- 19. Muller-Simon H., Mergler K. W., Schaeffer H. A., «Redox control in industrial glass melting by means of zirconia-based sensors», Proceedings of the First Conference of the ESG, Sheffield, 1991, 148-152

- 20. Eitel W., "Silicate Science", Volume 2, Academic Press, New York-San Francisco-London 1965
- 21. Doyle P. J., «Glass-making today», Portcullis Press, Redhill, England, pages 1,2, 9-29,211-219,252-260.
- 22. Eitel W., "Silicate Science", Volume 8, Academic Press, New York 1976
- 23. Newton, R. G., S. Davison, "Conservation of glass", London, Butterworths, 1989.
- 24. Noemi Carmona, Andrzej Kowal, Jesus-Maria Rincon, Maria-Angeles Villegas, «AFM assessment of the surface nano/microstructure on chemically damaged historical and model glasses», Materials Chemistry and Physics, No 119 (2010), 254-260.
- 25. Denise Bohrer, Fabiana Bortoluzzi, Paulo C'icero Nascimento, Leandro Machado Carvalho, Adrian Gustavo Ramirez, "Silicate release from glass for pharmaceutical preparations", International Journal of Pharmaceutics, No 355 (2008), 174-183.
- 26. William B. White, "Theory of Corrosion of Glass and Ceramics", Materials Research Lalmatory and Department of Geophysics, Pennsylvania State University.
- Μ. Όξενκιουν Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, σελ. 123-141 – 147, 269-278, 321-347.
- Μ. Όξενκιουν Πετροπούλου, Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, εργαστηριακές ασκήσεις», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009, 3<sup>η</sup> Έκδοση σελ. 61, 31-38, 21-23, 189-207.
- 29. Moody B.E., "Packaging in glass", Hutchinson of London, First Publication, 1963
- 30. Doremus R. H., "Glass Science", Wiley Interscience Publication, New York-London-Sidney-Toronto, 1973.
- 31. Nordberg M. E., "Chemical Durability", Technical report, Corning Glassworks.
- 32. Research and Engineering Department, "Batch and Furnace operating manual", Owens-Illinois, 1977.
- 33. Festa D., Guadagnino E., "Proprieta chimiche del vetro", Rivista della Stazione Sper. Del Vetro, 1995, 25(5), 189-205.
- 34. Michael Melcher, Rita Wiesinger, Manfred Schreiner, "Degradation of Glass Artifacts : Application of Modern Surface Analytical Techniques", ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, June 2010, VOL. 43, No. 6, 916-926.
- 35. <u>www.yioula.gr</u>
- 36. <u>http://www.seekersglass.com/more\_about\_glass.htm</u>
- 37. Anne Marie Helmenstine, Ph.D, "Colored Glass Chemistry : How does it work?", about.com
- Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., "Introduction to Ceramics", 2<sup>nd</sup> Edition, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore, Wiley-Interscience Publication.
- 39. Issit D. M., "Substances used in the making of colored glass", England 2005

- Π. Π. Καραγιαννίδης, «Ειδική Ανόργανη Χημεία», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1999.
- Α. Βαρβόγλης, «Πορτρέτα των Χημικών Στοιχείων», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2001.
- 42. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, "Inorganic Chemistry", Prentice Hall (an imprint of Pearson Education), Essex 2001.
- P. Βαλλιάνου, «Ζεόλιθοι : Ορυκτά με Σημαντικά Πλεονεκτήματα», Περισκόπιο της Επιστήμης, 231 (1999) 44.
- 44. <u>www.asbestos-institute.ca/</u>
- 45. <u>http://chemcases.com/silicon</u>
- Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, «Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- 47. Μ. Μπεάζη Κατσιώτη, «Ειδικά κεφάλαια Ανόργανης Χημείας», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2008, σελ 5,7, 55-67.
- 48. Οδηγία 1999/77/ΕΚ-Οδηγία 2003/18/ΕΚ
- 49. Σ. Δρίβας, Ασθένειες από αμίαντο ενημερωτικό φυλλάδιο Ελ.Ιν.Υ.Α.Ε.
- 50. <u>www.geology.com</u>, "Elements of Color in Stained and Colored Glass: Cobalt, Gold, Lead, Copper and Uranium have been used to color glass".
- 51. Mustafa Oran, "The many colours of glass", SISECAM Research Center, Turkey.
- 52. Scholze H., "Chemical Durability of glasses", Journal of Non-Crystalline Solids 52(1982) 91-103, North Holland Publishing Company, Wurzburg, FRG.
- 53. Helmut Franz, "Durability and Corrosion of silicate glass surfaces", Journal of Non-Crystalline Solids 42(1980) 529-534, North Holland Publishing Company, U.S.A.
- 54. Clark D. E., Yen-Bower E. Lue, "Corrosion of glass surfaces", Surface Science 100(1980) 53-70, North Holland Publishing Company, Florida, U.S.A.
- 55. Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J., "*Optical Properties of Glass*", American Ceramic Society, 1991.
- 56. P. W. Anderson, "Through the Glass Lightly". Science 267 (5204): 1615, 1997.
- Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Οπτικές Μέθοδοι», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
- 58. Νικολάου Ε. Αλεξάνδρου, «Γενική Οργανική Χημεία (Δομή, φάσματα, μηχανισμοί», Τεύχος Β΄, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994.
- 59. Μαρκέλλα Πιζανία, «Οξειδωτική επεξεργασία ομοπολυμερών ακρυλικών ινών», Μεταπτυχιακή εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, Ιούλιος 2007, σελ. : 129-133
- 60. Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ. Ζουμπουλάκης, «Πολυμερή και σύνθετα υλικά (Σημειώσεις για τους φοιτητές του 8<sup>ου</sup> εξαμήνου Χημικών Μηχανικών / Κατεύθυνση Υλικών)», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, Μάρτιος 2009, σελ. 1,13.
- 61. Ι. Σιμιτζής, «Θερμοαναλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004, σελ. 38-39, 57-58, 67-77,82-91, 165.
- 62. Skoog, Holler, Nieman, "Αρχές της ενόργανης ανάλυσης", Εκδόσεις Κωσταράκη, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Αθήνα 2005, σελ. 245-269, 633-638.

- 63. Silverstein, Bassler, Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, fifth edition, John Wiley and Sons 1991, p.91-92-93
- 64. Kirby, B. J., "Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics : Transport in Microfluidic Devices", Cambridge University Press, 2010
- 65. Zeta potential Using Laser Doppler Electrophoresis Malvern.com
- 66. Lyklema J., "Fundamentals of Interface and Colloid Science", vol. 2, page 3.208, 1995
- 67. Τσιάπα Ειρήνη, Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Φασματοσκοπία υπερύθρου και εφαρμογές της στην οφθαλμολογία», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Μάρτιος 2008, σελ.32 34.
- 68. http://medlab.cs.uoi.gr/medicalschool/doc/Ziori-2003.pdf
- 69. R. Chandra, Renu Rustgi, Department of Polymer Technology and Applied Chemistry, "Biodegradable Polymers", Delhi College of Engineering, India, 1998, pp. 1273 1335.
- 70. Mochizukiw M. and Hirami M., "Structural effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters", Polymers for Advanced Technologies, Vol. 8, 1997, pp. 203-209.
- 71. Προικάκης Κωνσταντίνος, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυγαλακτικού οξέος χαμηλού μοριακού βάρους», Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2002.
- 72. Σανδρής, Κ. Χ., «Οργανική Χημεία (Τόμος 1)», 2<sup>η</sup> Έκδοση, Αθήνα, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 1985, σελ 155-158.
- W. D. Callister, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», 5<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008, σελ. 124-125.
- 74. «Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», ΕΜΠ, Αθήνα 2009.