Study of the chemical resistance of glass with the composition $XNa_2Si_2O_5$-$YPbSiO_3$ in acidic and alkaline aqueous solutions

Dr. Mohammad Deeb*
William Abdullah Nseir**

(Received 25 / 11 / 2024. Accepted 23 / 2 /2025)

□ ABSTRACT □

Due to the importance of sodium oxide-based silica glass and lead oxide-based silica glass in industrial and technological fields, in addition to their low cost and ease of manufacture, this research was conducted to prepare 9 glass samples with the composition $XNa_2Si_2O_5$-$YPbSiO_3$ where (X=1,2,3,4,5,6,7,8,9 mol% Y=10-X mol%), the melting and cooling method was used to prepare both sodium disilicate glass and lead silicate glass, and the chemical resistance of the glass samples produced by soaking using some inorganic acids such as HNO_3, H_2SO_4, HCl and sodium hydroxide NaOH for 24 hours was studied. The results showed that all the samples corroded in the acidic solutions, except for the (Na_2O=27.27%,SiO_2=63.63%,PbO=9.0009%) composition where (X=3mol%,Y=1mol%) , which showed no corrosion in the acidic solutions. All samples also showed high resistance to the alkaline solution, as there was no loss in their weights.

Keywords: Sodium disilicate – Lead silicate – Glass – Chemical resistance

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Professor; Chemistry Department , Faculty of Sciences , Lattakia University , Lattakia , Syria Mohammaddeeb@tishreen.edu.sy**
****Postgraduate Student (Master Degree) ,Department , Faculty of Sciences , Lattakia University, Lattakia ,Syria William.nseir@tishreen.edu.sy**

دراسة المقاومة الكيميائية لزجاج بتركيب $XNa_2Si_2O_5-YPbSiO_3$ في المحاليل المائية الحمضية والقلوية

د. محمد ديب*

وليم عبد الله نصير**

(تاريخ الإيداع 25 / 11 / 2024. قُبِل للنشر في 23 / 2 /2025)

ملخّص

نتيجة للأهمية التي تتميز بها مركبات السيليكا الزجاجية القائمة على أكسيد الصوديوم و مركبات السيليكا الزجاجية القائمة على أكسيد الرصاص في المجالات الصناعية والتكنولوجية ،اضافة الى تكلفتها المنخفضة وسهولة تصنيعها. تم اجراء هذا البحث من أجل تحضير 9 عينات زجاجية بتركيب $XNa_2Si_2O_5-YPbSiO_3$ حيث أن (X=1,2,3,4,5,6,7,8,9 mol% Y=10−X mol%) ، تم الإعتماد على طريقة الصهر والتبريد من أجل تحضير كل من زجاج دي سيليكات الصوديوم وزجاج سيليكات الرصاص، ودُرست المقاومة الكيميائية للعينات الزجاجية الناتجة بطريقة النقع باستخدام بعض الأحماض اللاعضوية مثل HNO_3,H_2SO_4,HCl وهيدروكسيد الصوديوم NaOH مدة 24 ساعة . بينت النتائج تآكل جميع العينات المحضرة في المحاليل الحمضية بإستثناء العينة ذات التركيب ($Na_2O=27.27\%,SiO_2=63.63\%,PbO=9.0009\%$) حيث (X=3mol%,Y=1mol%) حيث لم تتأثر بالمحاليل الحمضية المستخدمة ، كما أبدت جميع العينات مقاومة عالية للمحلول القلوي اذ لم يحصل أي فقدان في أوزانها.

الكلمات المفتاحية: دي سيليكات الصوديوم – سيليكات الرصاص– زجاج–المقاومة الكيميائية.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

*أستاذ–قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة اللاذقية – اللاذقية – سورية Mohammaddeeb@tishreen.edu.sy

**طالب ماجستير – قسم الكيمياء– كلية العلوم–جامعة اللاذقية– اللاذقية – سوريةWilliam.nseir@tishreen.edu.sy

مقدمة:

تُعد المقاومة الكيميائية للزجاج خاصية هامة تحدد مدى قدرة الزجاج على تحمل التعرض للمواد الكيميائية دون أن يتعرض للتآكل أو التلف ,تتنوع تطبيقات الزجاج في الحياة اليومية والصناعية، بدءًا من الأواني الزجاجية التي تستخدم في المختبرات إلى زجاج النوافذ في المباني [1]. ومع ذلك، فإن تعرض الزجاج لمواد كيميائية مختلفة يمكن أن يؤثر على سلامته وفعاليته. لذا يعتبر فهم مقاومة الزجاج للمواد الكيميائية أمرًا ضروريًا لضمان استخدامه في بيئات ذات ظروف كيميائية متنوعة، مما يحافظ على خصائصه ويطيل عمره الافتراضي.

تمتاز السيليكا النقية بالمقاومة الكيميائية العالية اتجاه المحاليل المائية الحمضية والقلوية[2] ولكن درجة انصهارها العالية 1700^oC [3] تعتبر غير مجدية اقتصاديا لذلك تم إضافة العديد من المواد لخفض درجة انصهار السيليكا ,وهذه المواد بشكل أساسي هي اكاسيد العناصر القلوية والقلوية الترابية حيث تخفض درجة انصهار السيليكا بشكل كبير ولكن إضافة هذه الأكاسيد تؤدي الى تغيير كبير في بعض خواص الزجاج مثل الخواص الكيميائية وغيرها [4,5,6,7].

تتالت الدراسات في تحضير تركيبات زجاجية ذات خواص أفضل .حيث اجرى الباحثين(Ionelaو Naliana) في جامعة Constanta في رومانيا عام 2012 دراسة المقاومة الكيميائية لزجاج الصودا والجير(soda-lime glass) ذو التركيب[8] ($75\%SiO_2,15\%Na_2CO_3,10\%CaO,1\%Al_2O_3$) وذلك بنقع العينة في محاليل حمضية من $HNO_3,H_2SO_4,HCl,CH_3COOH$ بتركيز 1M مدة زمنية 48 ساعة . وكانت النتائج تآكل الزجاج في المحاليل الحمضية بنسبة قليلة ومتفاوتة بحسب الحمض حيث رتبوا مدى تأثير الاحماض في الزجاج وفق الترتيب الآتي:

$HNO_3 < CH_3COOH < H_2SO_4 < HCl$ ،كما اجرى الباحث الروسي Ashkhotova عام 2020 دراسة تأثر زجاج سيليكات الرصاص بمحلول هيدروكسيد الصوديوم [9]من خلال التجربة الآتية: درس تأثير هيدروكسيد الصوديوم على عينتين ($41\%PbO,40\%SiO_2,7\%Na_2O,7\%BaO$)، ($54\%PbO,36\%SiO_2,3\%Na_2O.2\%BaO$), عند درجات حرارة ($60-90^oC$) وكانت النتيجة انحلال زجاج سيليكات الرصاص في كلا العينتين ،كما اجرى الباحث الإيراني Rafi Ali Rahimi عام 2009 في طهران [10] دراسة تأثير الاحماض اللاعضوية الاتية HNO_3,HCl,H_2SO_4 ، على 4 عينات زجاجية مؤلفة بشكل أساسي من SiO_2,PbO إضافة الى نسب معينة من الأكاسيد المعدلة($2.7\%ZrO_2,1\%TiO_2,2.3\%\%AL_2O_3,0.3\%AS_2O_3,4.1\%Na_2O$) وكانت النتائج تآكل العينات الزجاجية في الأوساط الحمضية وتزداد نسبة التآكل مع ازدياد نسبة الرصاص في العينة الزجاجية.

أهمية البحث وأهدافه

أهمية البحث:

تعتبر الزجاجيات القائمة على أوكسيد الصوديوم هامة تجاريا على نطاق واسع في العديد من المجالات كالزجاجيات المنزلية وزجاج النوافذ وغيرها، كما يعتبر الزجاج القائم على أوكسيد الرصاص هام في التطبيقات البصرية حيث تملك الزجاجيات الحاوية على عنصر الرصاص قرنية انكسار عالية للضوء ، ومن جهة أخرى تتميز المواد الأولية بسهولة تصنيعها وتكلفتها المنخفضة ، والتي تعتبر ميزة هامة من الناحية الإقتصادية

هدف البحث :

تحضير الأطوار الزجاجية بتركيب $XNa_2Si_2O_5–YPbSiO_3$ بطريقة الصهر والتبريد، ودراسة المقاومة الكيميائية للعينات الناتجة من أجل الحصول على تراكيب زجاجية تتمتع بمقاومة كيميائية عالية وبالتالي تحسين خواص الزجاج

طرائق البحث ومواده:

المواد المستخدمة :

- أوكسيد السيليسيوم SiO_2
- كربونات الصوديوم Na_2CO_3
- أوكسيد الرصاص PbO
- هيدروكسيد الصوديوم NaOH
- احماض لاعضوية: حمض الكبريت ،حمض الازوت ،حمض كلور الماء (HCl,HNO_3,H_2SO_4)

تحضير العينات :

تم تحضير زجاج دي سيليكات الصوديوم وذلك بصهر مزيج من أكسيد السيليسيوم وكربونات الصوديوم عند الدرجة 900^oC [11,12] ثم تبريدها في الماء، وتم تحضير زجاج سيليكات الرصاص بصهر مزيج من أوكسيد السيليسيوم واوكسيد الرصاص عند الدرجة 850^oC [13] ثم تبريدها سريعا في الهواء . بعد تحضير المواد الأولية تم تحضير تسع عينات وفق نسب مولية مختلفة وصهرها بواسطة جفنة من السيراميك وتبريدها في الماء ويوضح الجدول (1) النسب المولية المأخوذة للعينتين .

معادلات التفاعل الحاصلة:

$$PbO+SiO_2 \xrightarrow{850^oC} Vitreous\text{-}PbSiO_3$$

$$Na_2CO_3+2SiO_2 \xrightarrow{900^oC} Vitreous\text{-}Na_2Si_2O_5+CO_2$$

تحسب الأوزان الغرامية لكل مركب في كل عينة حسب النسب المولية في 1g كما هو موضح في الجدول (1)

الجدول(1) يبين الأوزان المأخوذة من زجاج سيليكات الرصاص وزجاج دي سيليكات الصوديوم ونسب كل منها

رقم العينة	نسبة% $PbO.SiO_2$	وزن عينة $PbO.SiO_2$	نسبة% $Na_2O.2SiO_2$	وزن عينة $Na_2O.2SiO_2$
A1	10	0.147g	90	0.852g
A2	20	0.2799g	80	0.720g
A3	30	0.399g	70	0.6g
A4	40	0.15g	60	0.4g
A5	50	0.6g	50	0.391g
A6	60	1.69g	40	0.3g
A7	70	0.783g	30	0.216g
A8	80	0.801g	20	0.138g
A9	90	0.933g	10	0.06g

A2 A1

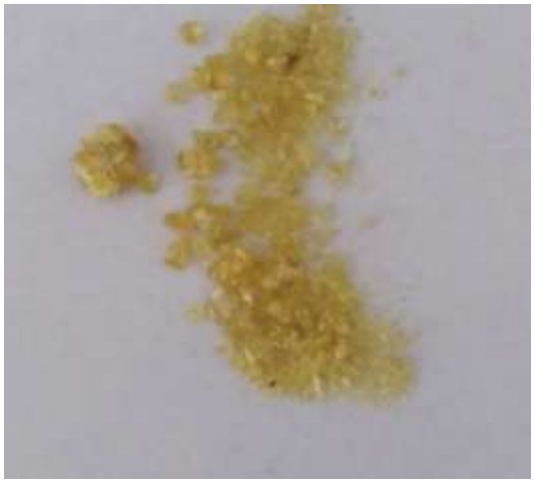
الجدول(2) النسب المؤية للأكاسيد في الجملة المدروسة

رقم العينة	$XNa_2Si_2O_5$-$YPbSiO_3$	نسبة كل اكسيد		
		Na_2O%	SiO_2%	PbO%
A1	$9Na_2Si_2O_5$-$PbSiO_3$	31.03	65.51	3.44
A2	$4Na_2Si_2O_5$-$PbSiO_3$	28.57	64.28	7.14
A3	$3Na_2Si_2O_5$-$PbSiO_3$	27.27	63.63	9.0009
A4	$2Na_2Si_2O_5$-$PbSiO_3$	25	62.5	12.5
A5	$Na_2Si_2O_5$-$PbSiO_3$	20	60	20
A6	$Na_2Si_2O_5$-$2PbSiO_3$	14.28	57.14	28.57
A7	$Na_2Si_2O_5$-$3PbSiO_3$	11.11	55.55	33.33
A8	$Na_2Si_2O_5$-$4PbSiO_3$	9.09	54.54	36.36
A9	$Na_2Si_2O_5$-$9PbSiO_3$	4.76	52.38	42.85

تم تحضير تسعة عينات بالنسب المذكورة من المركبين $PbSiO_3$ – $Na_2Si_2O_5$ بأخذ اوزان محددة بدقة ثم طحنها وخلطها في هاون من العقيق ثم صهرها عند الدرجة 850^oC بواسطة جفنة سيراميك ثم تبريد العينة الناتجة في الماء ، يوضح الجدول(2) النسب المئوية للأكاسيد في العينات المدروسة ،ويوضح الشكل (1) صور العينات الناتجة.

A3 A4

A9 A8



A7

A6

A5

الشكل(1) صور العينات الناتجة بعد الصهر والتبريد

دراسة المقاومة الكيميائية:

أولاً :

تم تحضير محاليل الأحماض الآتية (HCl,H_2SO_4,HNO_3) ومحلول NaOH بتركيز 1M .

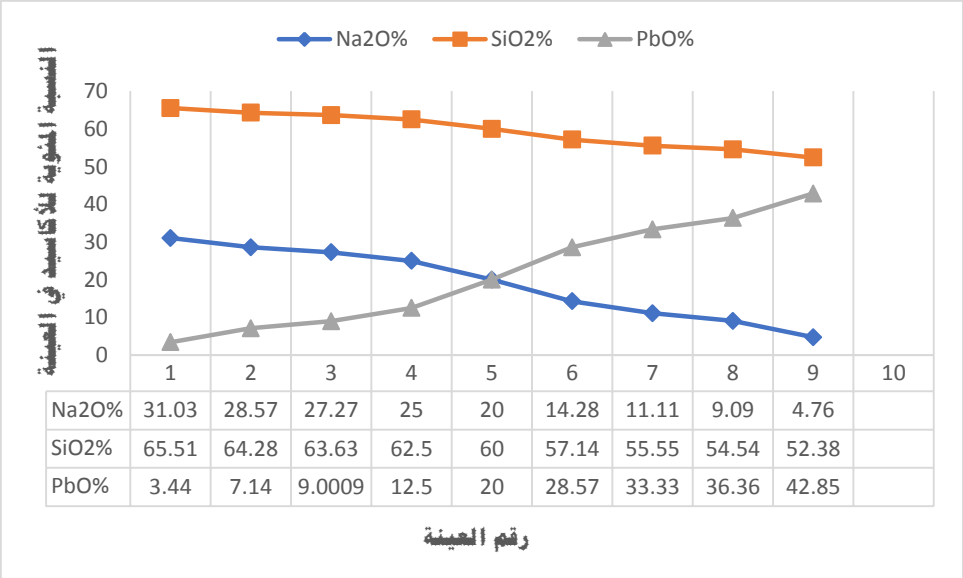
أجريت دراسة التآكل بواسطة المحاليل السابقة وذلك بوزن العينات بدقة على ميزان وزني حساس ثم نقعها في المحاليل مدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة وقياس فرق الوزن قبل وبعد النقع في المحاليل الحمضية والقلوية ، يوضح الجدول (3) وزن العينات قبل وبعد النقع، الجدول (4) يبين النسب المئوية للتآكل في المحاليل الحمضية والقلوية ،كما يوضح المخطط (1) النسب المئوية للأكاسيد في كل عينة، والمخطط (2) خط بياني يوضح نسبة تآكل العينات في المحاليل الحمضية والقلوية .

الجدول(3) وزن العينات قبل وبعد النقع في المحاليل الحمضية والقلوية

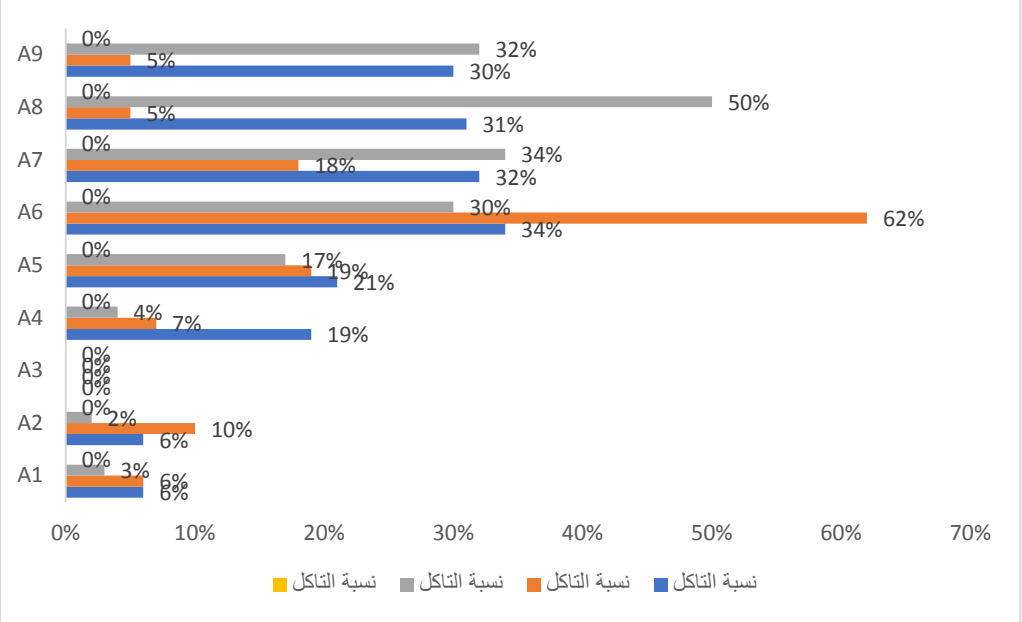
الكاشف المستخدم / العينة	كتلة العينة (gr)							
	HCl ($1mol.L^{-1}$)		H_2SO_4 ($1mol.L^{-1}$)		HNO_3 ($1mol.L^{-1}$)		NaOH ($1mol.L^{-1}$)	
	قبل النقع	بعد النقع	قبل النقع	بعد النقع	قبل النقع	بعد النقع	قبل النقع	بعد النقع
A1	0.6180	0.5824	0.4344	0.4077	0.3025	0.2943	0.3358	0.3358
A2	0.12491	1.3240	0.1839	0.1653	0.3682	0.3620	0.7567	0.7567
A3	0.1776	0.1776	0.1267	0.1267	0.1696	0.1689	0.0895	0.0895
A4	0.1030	0.1227	0.0807	0.0752	0.1126	0.1079	0.0553	0.0553
A5	0.2562	0.3117	0.1542	0.1258	0.1449	0.1208	0.1000	0.1000
A6	0.2646	0.3550	0.1548	0.0584	0.1691	0.1179	0.1014	0.1014
A7	0.7076	0.9384	0.1278	0.1052	0.0717	0.0472	0.0496	0.0496
A8	0.4632	0.6080	0.1331	0.1263	0.0911	0.0461	0.1035	0.1035
A9	0.7351	0.9351	0.1017	0.0967	0.1365	0.0916	0.3632	0.3632

الجدول (4) النسبة المئوية للتآكل في المحاليل الحمضية والقلوية

العينة	نسبة التآكل			
	HCl	H_2SO_4	HNO_3	NaOH
A1	6%	6%	3%	0%
A2	6%	10%	2%	0%
A3	0%	0%	0%	0%
A4	19%	7%	4%	0%
A5	21%	19%	17%	0%
A6	34%	62%	30%	0%
A7	32%	18%	34%	0%
A8	31%	5%	50%	0%
A9	30%	5%	32%	0%

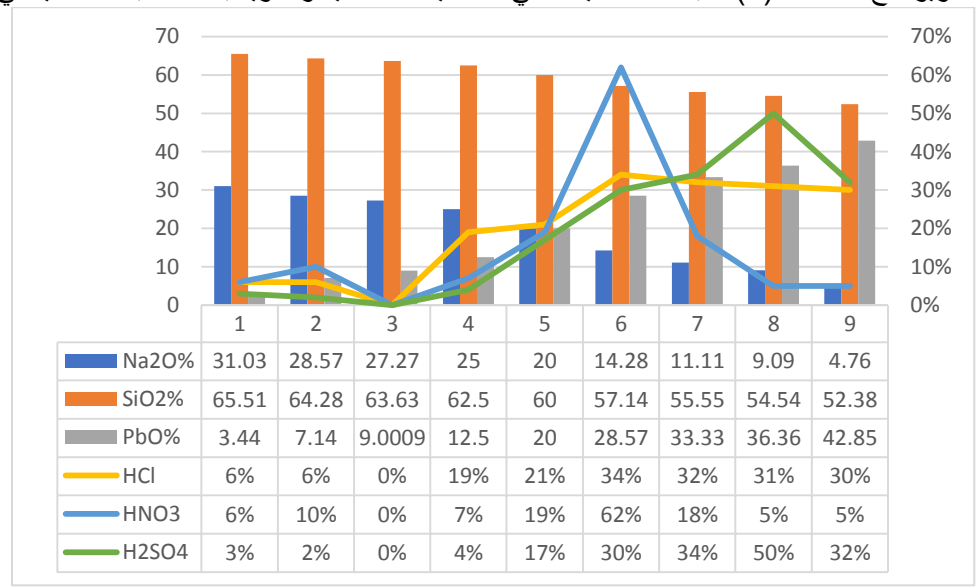


المخطط(1) نسب الأكاسيد في كل عينة



المخطط(2) خط بياني يوضح نسبة تآكل العينات في المحاليل الحمضية والقلوية

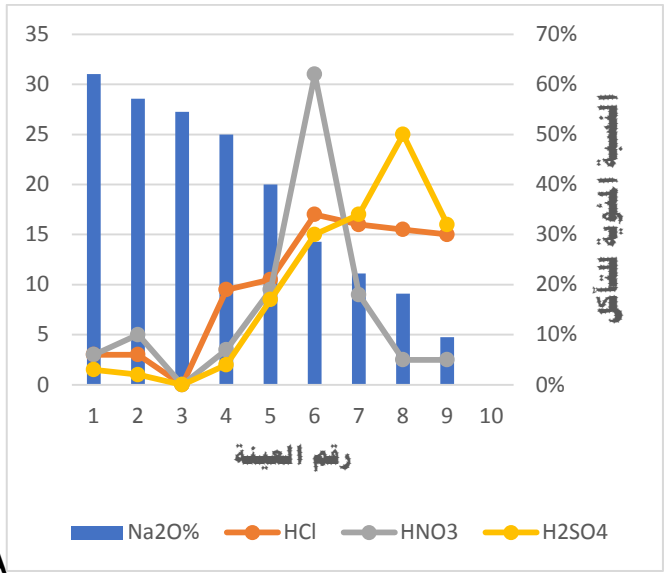
ويوضح المخطط (3) نسبة تآكل العينات في المحاليل الحمضية والقلوية بدلالة نسبة الأكاسيد في العينات



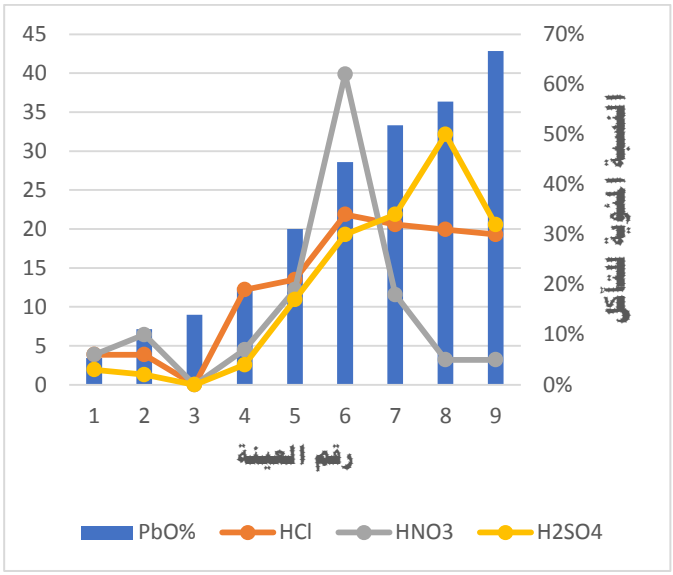
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na2O%	31.03	28.57	27.27	25	20	14.28	11.11	9.09	4.76
SiO2%	65.51	64.28	63.63	62.5	60	57.14	55.55	54.54	52.38
PbO%	3.44	7.14	9.0009	12.5	20	28.57	33.33	36.36	42.85
HCl	6%	6%	0%	19%	21%	34%	32%	31%	30%
HNO3	6%	10%	0%	7%	19%	62%	18%	5%	5%
H2SO4	3%	2%	0%	4%	17%	30%	34%	50%	32%

المخطط(3) خط بياني يوضح نسبة التآكل بدلالة نسب الأكاسيد في العينات

كما يوضح المخطط (4) a-تغير النسبة المئوية للتآكل بدلالة أكسيد الصوديوم – b–تغير النسبة المئوية للتآكل بدلالة أكسيد الرصاص.



A



B

المخطط(4) a–تغير النسبة المئوية للتآكل بدلالة أكسيد الصوديوم – b–تغير النسبة المئوية للتآكل بدلالة أكسيد الرصاص

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

1- التآكل في محلول HCl(1M) : يبدأ التآكل بنسبة قليلة عند العينات A1 و A2 ثم يتوقف التآكل عند العينة A3 ومن ثم تزداد نسبة التآكل في العينات المتبقية .

2- محلول HNO_3(1M): يبدأ التآكل بنسبة قليلة عند العينات A1 و A2 ثم يتوقف التآكل عند العينة A3 ويزداد التآكل حتى الوصول الى نسبة تآكل 50% عند العينة A8 ومن ثم ينخفض التآكل في العينة الأخيرة A9 الى نسبة32%

3- محلول H_2SO4 (1M) : يبدأ التآكل بنسبة قليلة عند العينات A1 وA2 ثم يتوقف التآكل عند العينة A3 ويزداد التآكل حتى الوصول الى نسبة تآكل 62% عند العينة A6 ومن ثم ينخفض التآكل في العينات A9 , A8, A7

4- التآكل في محلول NaOH (1M) : لم يحدث أي تآكل في العينات عند نقعها عند درجة حرارة الغرفة.

التوصيات

من النتائج السابقة نستنتج أن المحاليل الحمضية تؤثر على الأكاسيد القلوية الموجودة في الشبكة الزجاجية وتختلف درجة تأثرها اعتمادا على دور تلك الأكاسيد في الشبكة الزجاجية من حيث اذا كانت تلك الأكاسيد معدلة او مشكلة للبنية الزجاجية ففي جميع العينات عدا العينة A3 يلعب الرصاص الموجود في تلك العينات دور الكاتيون المعدل للشبكة الزجاجية إضافة الى الصوديوم وبالتالي يكون حدوث عملية التبادل الأيوني في تلك العينات بين الكاتيونات من الشبكة الزجاجية وأيون H^+ من المحلول الحمضي اسهل .

عند نقع العينة في حمض كلور الماء يحدث عملية تبادل أيوني بين الكاتيونات الموجودة في الزجاج وأيون الهيدروجين H^+ مشكلا مركب كلوريد الرصاص ذو اللون الأبيض والذي لوحظ تشكله على سطح العينات مما أدى الى زيادة في وزن بعض العينات بعد عملية النقع وبالتالي تآكل الزجاج وتشكل ناتج ثانوي من كلوريد الرصاص الغير منحل وبالتالي الزيادة في الوزن مع العينات الحاوية على نسبة أعلى من الرصاص

بينما يحدث العكس في العينات المنقوعة في حمض الآزوت حيث لوحظ انخفاض وزن العينات بعد النقع مما يدل على تآكل العينات وتشكل مركب نترات الرصاص المنحل في الماء ويتناقص الوزن مع ازدياد نسبة الرصاص في العينات الزجاجية الى أن نصل الى العينة A6 وصل التآكل الى الحد الأعظمي ومن ثم ينخفض معدل التآكل ونعزي السبب في ذلك الى تفاعل كامل الحمض مع الرصاص في العينة الى أن انخفض تركيز هذا الحمض وبالتالي يزداد الوقت اللازم لحدوث عملية التآكل

أما في حمض الكبريت فيحدث أيضا انخفاض في وزن العينات وتآكل الزجاج وذلك نتيجة تشكل مركب كبريتات الرصاص ذو اللون الأبيض ويزداد هذا التآكل أيضا عند ازدياد نسبة الرصاص في العينة .

في حالة القلويات فتملك المركبات الزجاجية المحضرة في هذا البحث مقاومة عالية لتأثير المحاليل القلوية ونعزي السبب الى المقاومة العالية الى عدم قدرة جزيئات OH^- اختراق سطح العينات الزجاجية والتفاعل مع السيليكا في الشبكة الزجاجية.

اما بالنسبة للعينة A3 فيعزى السبب في مقاومتها العالية للأحماض والقلويات الى أن أكسيد الرصاص يلعب دور أكسيد مشكل للشبكة الزجاجية عن طريق ارتباط وحدة رباعي الأوجه للأكسيد مع وحدات السيليكا عند هذه النسبة وبالتالي تكون الشبكة الزجاجية اقوى واكثر كثافة وبالتالي يصعب على الحمض اختراق هذه الشبكة أو التفاعل معها .

Reference

1- Shelby, J.E., Lopes, M. (Eds.), 2005. Introduction to Glass Science and Technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry

2- Brueckner, Rolf. "Properties and structure of vitreous silica. I." *Journal of non-crystalline solids* 5.2 (1970): 123-175L

3- Swamy, V.; Saxena, S.K.; Sundman, B.; Zhang, J. A thermodynamic assessment of silica phase diagram. J. Geophys. Res. 1994, 99, 11787–11794

4- Vogel, Werner. *Glass Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. 408-425.,p.123

5- Mysen, Bjorn. "Physics and chemistry of silicate glasses and melts." *European Journal of Mineralogy* 15.5 (2003): 781-802.

6- Krohn, Matthew H., et al. "Effect of tin-oxide on the physical properties of soda-lime–silica glass." *Journal of non-crystalline solids* 351.6-7 (2005): 455-465.

7- Paul, A. "Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach." *Journal of materials science* 12 (1977): 2246-2268.

8- opovici, Ionela Carazeanu, and Naliana Lupascu. "Chemical durability of soda-lime glass in aqueous acid solutions." *Ovidius University Annals of Chemistry* 23.1 (2012): 128-132

9- Ashkhotov, O. G., I. B. Ashkhotova, and T. T. Magkoev. "Interaction of Lead-Silicate Glasses with Caustic Soda Solutions." *Glass and Ceramics* 77 (2021): 405-406.

10- Rahimi, Rafi Ali, S. K. Sadrnezhaad, and Gholamreza Raisali. "Chemical durability of lead silicate glass in HNO3, HCl and H2SO4 aqueous acid solutions." Journal of non-crystalline solids 355.3 (2009): 169-174

11- Kracek F.C., J. Phys. Chem. 34, 1583-1598, 1930

12- Kim, Jong-Wan, Yong-Deuk Lee, and Hae-Geon Lee. "Decomposition of Na2CO3 by interaction with SiO2 in mold flux of steel continuous casting." *ISIJ international* 41.2 (2001): 116-123.

13- Geller, Bunting, THE SYSTEM: PbO-Si02, Part of Journal of Research of the Rational