

## Přehledný referát

### MATEMATICKÉ MODELY INTERAKCE SKEL S VODOU A S VODNÝMI ROZTOKY

ALEŠ HELEBRANT, JOSEF MATOUŠEK

*Katedra technologie silikátů  
Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

#### 1. ÚVOD

Povrch anorganických skel vstupuje do interakce s vodou nebo s vodnými roztoky zvláště při praktickém používání hotového skleněného výrobku, ať už jde o běžná skla plochá, obalová, nebo skla pro speciální použití. V tomto smyslu je proces interakce povrchu skla s vodným prostředím intenzivně zkoumán již dlouhou dobu. Přes četné literární údaje nepodařilo se však dosud formulovat takovou teoretickou představu, která by umožňovala exaktní matematický popis časového průběhu interakce. Existuje řada modelů, které zpravidla vyhovují za podmínek daného experimentu, ale neposkytují vždy spolehlivou predikci pro jiný typ skla a pro výrazně odlišné podmínky.

Predikce časového průběhu interakce skla s vodným prostředím není jen problémem zajímavým z hlediska teorie. Má také značný význam praktický, a to jak z hlediska běžné exploatace skel, tak pro nová použití skel v extrémně náročných a někdy obtížně definovatelných podmínkách. Zejména tyto nové praktické aspekty interakce skel s vodným prostředím jsou důvodem neustávajícího a intenzivního výzkumu tohoto procesu.

Pokusili jsme se stručně shrnout dosavadní poznatky o této problematice s cílem akcentovat přístupy, které přispívají k postupné generalizaci řešení u skel s nejšířšími aplikačními možnostmi (skla křemičitá).

#### 2. ZÁKLADNÍ PŘEDSTAVY

Značný počet prací věnovaných interakci skla s vodou či vodnými roztoky přinesl dostatek výsledků a dat, které jsou shrnuty v několika přehledných referátech (viz např. [1]). Byly studovány koncentrační profily jednotlivých složek skla v povrchové vrstvě, tloušťka této vrstvy, množství jednotlivých složek skla převedených do roztoku v závislosti na čase interakce, na složení skla a na vnějších podmínkách (pH loužícího roztoku, teplota). Některé práce upozornily na vliv uspořádání pokusu, kde se jako velice významný ukázal podíl plochy povrchu vzorku a objemu loužícího roztoku. Tyto závislosti jsou značně složité a ne zcela jednoznačné. Pokud je nechceme pouze registrovat, ale i předvídat, musíme se zabývat fyzikálně chemickými ději, které se při interakci uplatňují.

V podstatě mohou probíhat tři základní procesy:

- A. Změna chemického složení, popř. i struktury povrchové vrstvy skla.
- B. Rozpouštění skla jako celku.
- C. Vznik nových vrstev na povrchu skla.

Analýzou těchto procesů můžeme dospět k základním fyzikálně chemickým dějům, které jsou zpravidla přístupné exaktní interpretaci.

Změna složení a struktury je výsledkem pěti dějů:

- A1. Difúze složek A (nejčastěji alkalické ionty ze skla) a B ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) k rozhraní.
- A2. Adsorpce B na rozhraní.
- A3. Výměnná reakce na rozhraní  $\text{A (g1)} + \text{B (aq)} = \text{A (aq)} + \text{B (g1)}$ .
- A4. Difúze od rozhraní.
- A5. Případná reakce B uvnitř povrchové vrstvy.

Děje A1—A4 jsou následné, A5 probíhá simultánně s A4. Většina autorů považuje za řídicí děj interdifúzi A a B ve skle, tedy děje 1 a 4. Pravdou ovšem je, že neexistují data týkající se kinetiky výměnné reakce nebo adsorpce. Předpoklad difúze jako řídicího děje je podporován faktem, že množství vyloužených alkálií je v první fázi interakce úměrné  $t^{1/2}$ , což je závislost typická právě pro difúzní děje. Co se týká dějů A4 a A5 bylo zjištěno [2], že 60 % siloxanových vazeb ve skle je během interakce alespoň jednou přerušeno. To ukazuje na srovnatelné rychlosti těchto dílčích dějů.

Rozpouštění matrice skla lze rozdělit na:

- B1. Difúze reaktivní složky roztoku k rozhraní ( $\text{OH}^-$ ).
- B2. Adsorpce na povrchu skla.
- B3. Povrchová reakce se siloxanovými vazbami, jejímž výsledkem je převod  $\text{SiO}_2$  na nízkomolekulární formu.
- B4. Difúze  $\text{SiO}_2$  v roztoku od rozhraní.

V [3] je za řídicí děj označována adsorpce, ostatní práce se touto otázkou nezabývají a rozpouštění uvažují jako celkový proces probíhající konstantní rychlostí, popř. rychlostí měnící se v závislosti na koncentraci  $\text{SiO}_2$  v roztoku.

Konečně růst nové vrstvy na povrchu skla je složen z

- C1. Difúze B z roztoku k rozhraní.
- C2. Adsorpce B na povrchu skla.
- C3. Reakce na povrchu se složkami skla za vzniku pevného produktu.
- C4. Krystalizace vzniklého produktu.

Složkou B může být v tomto případě i látka původně obsažená ve skle — např. kationty kovů alkalických zemin. Klasickým příkladem je vznik vrstvy křemičitanů těchto kovů [18]. Možnost vzniku těchto vrstev ovšem není v žádném z modelů následujícího přehledu obsažena.

Jsou tedy uvažovány difúze pohyblivých složek — především alkálií — a rozpouštění matrice skla, které probíhají současně. Rozpouštění má značnou závislost na pH roztoku, zjednodušeně je možno říct, že při velmi nízkých pH se téměř neuplatní a celý proces lze popsat jako difúzní, zatímco při vysokých pH probíhá rychleji, než vzniká difúzní vrstva a celou interakci lze popsat jako rozpouštění skla.

### 3. KINETICKÉ MODEL Y

První model koroze skla vodou vytvořili Rana a Douglas [4]. Zjistili, že pro množství jednotlivých složek skla přešlých do roztoku platí

$$Q1 = u + s \cdot t^{1/2}, \quad (1)$$

$$Q2 = v + w \cdot t, \quad (2)$$

kdy rovnice (1) se uplatňuje v počáteční a (2) a v konečné fázi děje,  $u$ ,  $s$ ,  $v$ ,  $w$  jsou empirické konstanty.

Další modely už nevycházejí z empirických dat, ale z určitých představ o mechanismu procesu. Lze je rozdělit do několika skupin:

A. Modely předpokládající lineární koncentrační rozdělení alkálií v povrchové vrstvě.

B. Modely získávající koncentrační rozdělení alkálií z II. Fickova zákona rozšířeného o představu pohyblivého rozhraní.

Obě skupiny vycházejí z předpokladu, že řídicím dějem je interdifúze alkálií a  $H_3^+O$  provázená rozpouštěním skla.

C. Model založený na představě, že řídicím dějem procesu je difúze molekulární vody ve skle, provázená reakcí vody se skupinami Si—O—Na. Rozpouštění matrice není do modelu zahrnuto.

D. Modely kladoucí důraz na rozpouštění matrice skla, řešící závislost koncentrace  $SiO_2$  v roztoku na postupném nasycování roztoku oxidem křemičitým.

### A.1. Model Hlaváče a Matěje [5]

Je-li tloušťka difúzní vrstvy  $x(t)$ , pak za předpokladu lineárního koncentračního rozdělení alkálií v této vrstvě platí podle I. Fickova zákona

$$\partial Q_A / \partial t = D \cdot (c_{A0} / x(t)). \quad (3)$$

Zároveň lze psát (obr. 1)

$$Q_A = a \cdot c_{A0} + (c_{A0} \cdot x(t) / 2), \quad (4)$$

kde první člen na pravé straně je příspěvek alkálií ze zcela rozpuštěné části skla, druhý z difúzní vrstvy. Derivací (4) a srovnáním s (3) lze získat implicitní vyjádření  $x = \bar{x}(t)$

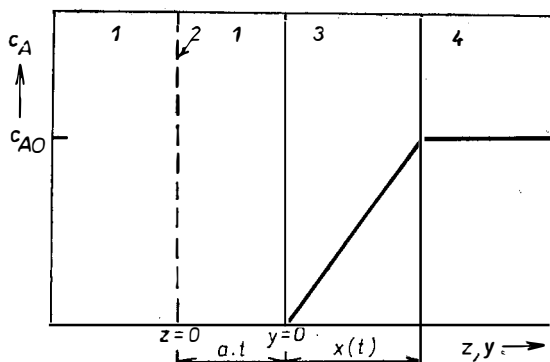
$$t = (1/2a^2) \cdot (D \ln (1/(1 - ax/D)) - ax) \quad (5)$$

pro  $t \rightarrow \infty$   $x \rightarrow D/a$ .

V ustáleném stavu, který lze pro  $t \rightarrow \infty$  předpokládat, platí

$$Q_A / c_{A0} = a \cdot t + D/2a. \quad (6)$$

V (3) byl tento vztah doplněn o závislost  $a = \bar{a}$  (pH). Bylo zjištěno, že v rozmezí pH 10,6—12,5 platí  $a = k \cdot c_{OH^{-0.5}}$ , kde  $k$  je konstanta. (7)



Obr. 1. Model Hlaváče a Matěje [5], 1 — roztok, 2 — původní rozhraní, 3 — difúzní vrstva, 4 — základní sklo.

## A.2. Model Isarda et al. [6]

Model vychází ze stejných předpokladů jako předchozí, navíc počítá s možností růstu koncentrace alkálií v roztoku, a tím i s postupně rostoucí rychlostí rozpuštění skla. Takový případ může nastat tehdy, je-li objem loužící kapaliny malý a kapalina není během pokusu obměňována.

Je-li počáteční koncentrace alkálií ve skle  $c_{A0}$ , konc.  $\text{SiO}_2$   $r_1 \cdot c_{A0}$  a  $x_g$  tloušťka vrstvy skla zcela rozpuštěného, pak pro množství  $\text{SiO}_2$  přešlé do roztoku platí

$$Q_{\text{SiO}_2} = r_1 \cdot c_{A0} \cdot x_g = r_2 \cdot Q_A + r_1 \cdot c_{A0} \cdot a \cdot t. \quad (8)$$

První člen na pravé straně vyjadřuje část závislou na množství rozpuštěných alkálií, druhý člen na hodnotě  $Q_A$  nezávisí. Hodnota  $a$  tedy vyjadřuje jakousi imaginární konstantní rychlost rozpuštění matrice skla. Pokud  $r_2 = 0$ , tedy nezávisí-li rychlost převodu  $\text{SiO}_2$  do roztoku na hodnotě  $Q_A$ , představuje  $a$  jako v předchozím modelu rychlost posunu rozhraní sklo—roztok. Pro množství alkálií přešlých do roztoku platí analogicky jako v předchozím modelu

$$Q_A = c_{A0} \cdot x(t)/2 + c_{A0} \cdot x_g. \quad (9)$$

Eliminací  $x_g$  z (8) a (9), derivací vzniklého vztahu pro  $Q_A$  podle času a dosazením do I. Fickova zákona (3) byla v [6] získána diferenciální rovnice, jejímž řešením pro počáteční podmínku  $x(0) = 0$  je vztah

$$\ln \left( 1 - \frac{x(t) \cdot a}{D \left( 1 - \frac{r_2}{r_1} \right)} \right) = - \frac{a}{D \left( 1 - \frac{r_2}{r_1} \right)} (2at + x(t)). \quad (10)$$

Pokud je  $r_2 = 0$ , tedy neovlivňují-li rozpuštěné alkálie rychlost převodu  $\text{SiO}_2$  do roztoku (dostatečně velký objem loužící kapaliny, její výměna za čerstvý roztok), přechází (10) na (5).

## B. Model Boksay—Doremusův

Vychází z hmotnostní bilance pro difúzi, tedy z II. Fickova zákona

$$\partial c_A / \partial t = \partial / \partial z \cdot (D(\partial c_A / \partial z)). \quad (11)$$

Pokud dochází ve směru osy  $z$  zároveň k rozpuštění skla, tedy k posunu rozhraní sklo—roztok rychlostí  $a$ , platí pro kolmou vzdálenost od rozhraní

$$y = z - a \cdot t. \quad (12)$$

Pro konstantní  $a$  získal Boksay [7] spojením (11) a (12)

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial c_A}{\partial y} \right) + a \left( \frac{\partial c_A}{\partial y} \right). \quad (13)$$

Řešením této rovnice je pro počáteční a okrajové podmínky  $y = 0$ ,  $c_A = 0$ ;  $y \rightarrow \infty$ ,  $c_A = c_{A0}$ ;  $t = 0$ ,  $c_A = c_{A0}$  a konstantní  $a$ ,  $D$  vztah

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \exp \left( - \frac{ay}{D} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left( - \frac{ay}{D} \right) \int_{-\infty}^s \exp(-p^2) dp -$$

$$-\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^r \exp(-p^2) dp, \quad (14)$$

kde

$$s = \frac{y - at}{2\sqrt{Dt}} \quad v = \frac{y + at}{2\sqrt{Dt}}.$$

Ekvivalentní možnost zápisu uvádí Doremus [8].

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{y + at}{2\sqrt{Dt}} - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{ay}{D}\right) \operatorname{erfc} \frac{y - at}{2\sqrt{Dt}}. \quad (15)$$

Za předpokladu ustáleného stavu je řešení (13) jednodušší

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - \exp\left(-\frac{ay}{D}\right). \quad (16)$$

Pro celkové množství alkálií přešlých do roztoku pak platí

$$Q_A = \int_0^t + D \left( \frac{\partial c_A}{\partial y} \right)_{y=0} dt, \quad (17)$$

a tedy

$$\frac{Q_A}{c_{A0}} = at + \frac{D}{a} \left( \operatorname{erf} \frac{\sqrt{\tau}}{2} + \sqrt{\tau} \operatorname{ierfc} \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right), \quad (18)$$

kde

$$\tau = \frac{a^2 t}{D}$$

Pro  $\tau \gg 1$  se (18) zjednoduší na

$$\frac{Q_A}{c_{A0}} = at + \frac{D}{a}, \quad (19)$$

a pro  $\tau \ll 1$  na

$$\frac{Q_A}{c_{A0}} = at + 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \approx 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (20)$$

Doremus [8] dále doplnil model řešením (13) pro  $D$  závislý na koncentraci alkaliických iontů ve skle podle vztahu

$$D = \frac{D_A D_H}{x_A D_A + (1 - x_A) D_H} + \frac{D_A}{1 + b x_A}, \quad (21)$$

kde  $x_A = c_A/c_{A0}$ ,  $b = (D_A/D_H) - 1$ .

Jestliže  $D_A = D_H$  je řešení shodné s (15), pokud  $D_A \neq D_H$ , existují řešení následující: pro ustálený stav

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1 - \exp(-ay/D_H)}{1 + b \exp(-ay/D_H)} \quad (22)$$

neustálený stav,  $a \neq 0$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}((y + at)/2 \sqrt{D_{\text{Ht}}}) - \frac{1}{2} \exp(-ay/D_{\text{H}}) \operatorname{erfc}((y - at)/2 \sqrt{D_{\text{Ht}}})}{1 + \frac{b}{2} (\operatorname{erfc}((y + at)/2 \sqrt{D_{\text{Ht}}}) + \exp(-ay/D_{\text{H}}) \operatorname{erfc}((y - at)/2 \sqrt{D_{\text{Ht}}})}$$

(23)

neustálený stav,  $a \rightarrow 0$

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1 - \operatorname{erfc}(y/2 \sqrt{D_{\text{Ht}}})}{1 + b \operatorname{erfc}(y/2 \sqrt{D_{\text{Ht}}})}$$

(24)

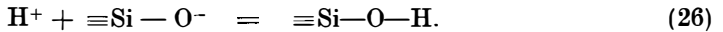
Vztahy (23) a (24) platí pouze pro  $b > 200$ . Pro celkové množství vyloučených alkálií lze přibližně psát

$$Q_A = c_{A0}(y_{1/2} + at),$$

(25)

kde  $y_{1/2}$  je vzdálenost od rozhraní, kde  $c_A = c_{A0}/2$ .

Další rozšíření o představu „částečně ionizovaného vodíku“ přinesla práce [9]. Předpokládá, že část difundujících iontů vodíku (ať už ve formě  $\text{H}^+$  či  $\text{H}_3^+\text{O}$ ) může simultánně reagovat podle rovnice



Je-li rovnovážná konstanta této reakce

$$K_{\text{OH}} = \frac{(c_{\text{O}_1^-} + c_{\text{O}_2^-}) c_{\text{H}^+}}{c_{\text{SiOH}}}$$

(27)

kde

$c_{\text{O}_1^-}$  — koncentrace nemůstkových kyslíků původně vážících jednomocné kovy,

$c_{\text{O}_2^-}$  — koncentrace nemůstkových kyslíků původně vážících dvojmocné kovy,

$c_{\text{SiOH}}$  — koncentrace skupin  $\equiv\text{SiOH}$ ,

$c_{\text{H}^+}$  — koncentrace volného  $\text{H}^+$ , pak je difúzní koeficient v rovnici (13) dán vztahem

$$D = \frac{D_A(A(A - K_{\text{OH}} - c_{\text{O}_2^-})_0 - c_A(c_A + c_{\text{O}_2^-})_0 - K_{\text{OH}})}{A(A - K_{\text{OH}} - c_{\text{O}_2^-})_0 - c_A A(1 - 2D_A/D_{\text{H}})}$$

(28)

$$A = [(c_A - c_{\text{O}_2^-})_0 - K_{\text{OH}}]^2 + 4(K_{\text{OH}} \cdot c_{\text{O}_1^-})_0 + c_{\text{O}_2^-})_0 c_A - c_{\text{O}_2^-})_0 K_{\text{OH}}]^{1/2}$$

(29)

Řešení (13), do kterého je zahrnut difúzní koeficient podle (28), uvádějí Smit a Stein [9] pouze pro ustálený stav ve formě diferenciální rovnice

$$\frac{dc_A}{dz} = (c_{A0} - c_A) (A(A - K_{\text{OH}} - c_{\text{O}_2^-})_0 - c_A b) / (A(A - K_{\text{OH}} - c_{\text{O}_2^-})_0 - c_A(c_A + c_{\text{O}_2^-})_0 - K_{\text{OH}})$$

(30)

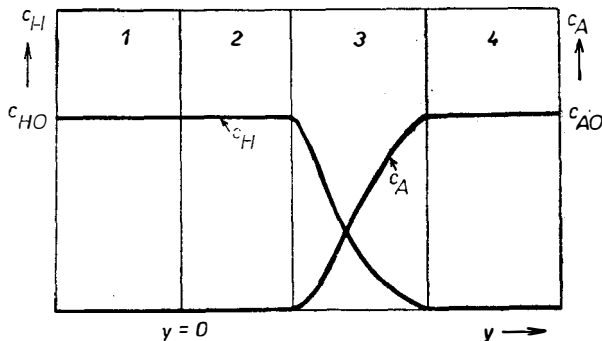
kde

$$b = 1 - 2 \frac{D_A}{D_{\text{H}}}$$

$$z = ay/D_A$$

Poslední doplnění pochází opět od Doremuse [10]. Předpokládá, že u méně odolných skel dochází ke vzniku „transformované“ vrstvy, v níž je pohyblivost iontů

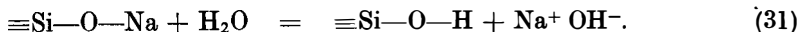
mnohem vyšší než v základním skle a v difúzní vrstvě, takže v této oblasti jsou koncentrace iontů účastnících se interdifúze konstantní, difúzní proces se uplatňuje až hlouběji ve skle (obr. 2).



Obr. 2. Představa transformované vrstvy; 1 – roztok, 2 – transformovaná vrstva, 3 – difúzní vrstva, 4 – základní sklo.

### C. Model Smetse a Lomena [11]

V tomto případě je za řídicí děj celého procesu považována difúze molekulární vody spolu se simultánně probíhající reakcí



Potom má následovat společná difúze  $\text{Na}^+$  a  $\text{OH}^-$  k rozhraní. Pro difúzi provázenou chemickou reakcí platí

$$\frac{\partial c'_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial c'_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial y} \right) - \frac{\partial c'_{\text{SiOH}}}{\partial y} \quad (32)$$

Za předpokladu, že rovnovážná konstanta reakce (31) je dána výrazem

$$K = \frac{c'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c'_A}{c'_{\text{SiOH}}}, \text{ kde } c' = c/c_{A0}$$

a že počet nemůstkových kyslíků zůstane zachován, tedy  $c'_A = 1 - c'_{\text{SiOH}}$ , je možné přepsat (32) na

$$\left( 1 + \frac{K}{(c'_{\text{H}_2\text{O}} + K)^2} \right) \frac{\partial c'_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial c'_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial y} \right) \quad (33)$$

nebo

$$\frac{\partial c'_{\text{SiOH}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{D_{\text{H}_2\text{O}} K}{1 - c'_{\text{SiOH}}} \frac{\partial c'_{\text{SiOH}}}{\partial y} \right), \quad (34)$$

je-li

$$\frac{\partial c'_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} \ll \frac{\partial c'_{\text{SiOH}}}{\partial t},$$

které byly v [11] řešeny numericky pro počáteční podmínky  $y = 0, c'_A = K^{1/2}$  a  $y \rightarrow \infty, c'_A = 1$ .

D. Model Strachana [12]

Poslední skupina modelů je zaměřena na převod  $\text{SiO}_2$  do roztoku. Za předpokladu, že rozpouštění probíhá podle rychlostní rovnice prvního řádu, tj. že jeho rychlost je přímo úměrná rozdílu  $c_s - c$  ( $c_s$  — koncentrace  $\text{SiO}_2$  v nasyceném roztoku, —  $c$  okamžitá koncentrace  $\text{SiO}_2$ ), platí za statických podmínek pokusu

$$\frac{c}{c_s} = 1 - \exp\left(-\frac{R_0 S}{V c_s} t\right), \quad (35)$$

kde  $R_c$  je počáteční rychlost rozpouštění/hmotnost. plocha<sup>-2</sup> . čas<sup>-2</sup>. Pokud je roztok vyměňován či protéká rychlostí  $F$ , platí

$$c = \frac{1}{1/c_s + F/R_0 S} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{V} \left(\frac{R_0 S}{c_s} + F\right) t\right) \right]. \quad (36)$$

McCoy et al. [13] vnesli do modelu myšlenku proměnného  $c_s$ . Při rozpouštění matrice skla přecházejí do roztoku současně i všechny jeho ostatní složky a tak se jeho složení a tím i hodnota  $c_s$  mění. Oba modely předpokládají kongruentní rozpouštění skla.

4. PREDIKCE ČASOVÉHO PRŮBĚHU PROCESU

Existuje celá řada modelů, nyní je nutno uvážit, který vybrat pro předpověď odolnosti skla daného složení v různých podmínkách. Nutnou podmínkou při výběru je pravděpodobnost mechanismů, pro které je model vytvořen. Omezující a zjednodušující podmínky by neměly příliš ovlivňovat výsledky, na druhé straně by zvolený model neměl zbytečně obsahovat děje nepříliš významně ovlivňující celý proces koroze skla. Konečně by měl být model použitelný pro různé uspořádání experimentu.

Model Smetse a Lommena (C) pokládá na rozdíl od ostatních za řídicí děj difúzi molekulární vody. Nepravděpodobnost takového mechanismu ukázal vyčerpávajícím způsobem Doremus [14]. Zvláště skutečnost, že působení stejnosměrného elektrického proudu urychluje průnik vodíku do skla, mluví proti difúzi elektricky neutrální molekuly. Tomu odpovídají i výsledky práce [2]. Byla studována interakce skla s  $D_2O$ . Podíl atomů  $D$  ve skle k původnímu množství atomů  $Na$  činil  $2,3 \pm 0,5$ . Interdifúznímu mechanismu by odpovídal poměr 3, difúzi molekulární vody 1.

Předpoklad lineárního koncentračního rozdělení alkálií v povrchové vrstvě s sebou může nést určité nepřesnosti. Jak je vidět ze srovnání (6) a (19), dává při vyhodnocování množství vyloužených alkálií model skupiny A dvojnásobné hodnoty difúzního koeficientu ve srovnání se skupinou B. Lze snadno dokázat, že faktor 2 má původ právě v předpokladu lineárního koncentračního rozdělení. Pro jednoduchost uvažujme ustálený stav, tedy  $\partial c_A / \partial t = 0$ . Za předpokladu, že  $c_A = k \cdot y^n$ , platí pro množství alkálií přešlých do roztoku

$$Q_A = c_{A0} \cdot a \cdot t + x_{A0} x - \int_0^x \frac{c_{A0}}{x^n} y^n dy, \quad (37)$$

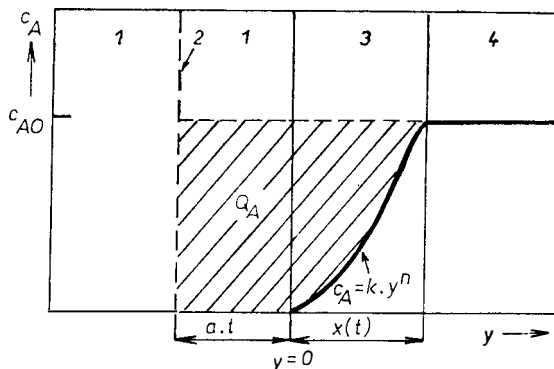
$$Q_A = c_{A0} \left( at + x \frac{n}{n+1} \right) \quad (38)$$

(viz obr. 3)

pro  $t \rightarrow \infty$ , tedy pro dobu, kdy už lze předpokládat ustálený stav, platí podle rovnice (5)  $x(\infty) = D/a$  a (38) přejde při  $n = 1$  (lineární konc. profil) na (6).



Otázka možnosti pouze částečné ionizace vodíku byla sledována v [16] pomocí srovnání interakce mezi sklem a vodou za účasti elektrického proudu a bez něj. Poměr pohyblivosti iontů v oblasti, kde  $c_A \rightarrow 0$ , k pohyblivosti v oblasti, kde  $c_H \rightarrow 0$ , byl v obou případech přibližně stejný. To odpovídá úplné ionizaci vodíku, neboť z teorie plyne v daném případě pro obě uspořádání hodnota zmíněného podílu rovna  $D_A/D_H$ .



Obr. 3. Množství alkálií vyloučených jednotkou plochy vzorku (vyšrafovaná plocha), jestliže je předpokládán profil;  $c_A = k \cdot y^n$

1 — roztok, 2 — původní rozhraní, 3 — difúzní vrstva, 4 — základní sklo.

Pro popis interakce skla s vodou se tedy zdá být nejvhodnější model Boksay—Doremusův, zvláště když si uvědomíme, že je možné řešit jej nejenom analyticky, což může vést k řešení s omezenou platností (rovnice (23) a (24)), ale i numericky. V uvedené podobě, s konstantní rychlostí rozpouštění, je ovšem model použitelný pouze pro případ, kdy v důsledku převodu jednotlivých složek skla do roztoku nedochází k významnému zvýšení jejich koncentrace. Pokud by měl být model použit i pro vyhodnocování tzv. statických experimentů či experimentů, při nichž je výměna roztoku omezena, bylo by nutné do něj zahrnout vliv měnící se koncentrace  $\text{SiO}_2$  v roztoku, jako to činí modely skupiny D a vliv rostoucí koncentrace alkálií, k čemuž cestu ukazuje rovnice (7) a model Isarda et al. [6].

Je třeba si uvědomit, že všechny uvedené modely byly vytvořeny za předpokladu jedné pohyblivé složky ve skle (alk. ionty) a jediné v roztoku ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Existují i modely [17] řešící daný problém mnohem obecněji. Ty jsou ovšem tvořeny soustavou diferenciálních rovnic, navíc obsahujících řadu velmi těžko měřitelných termodynamických veličin. Proto se zdá účelnější použít modelu sice ne tak exaktního, zato dovolujícího charakterizovat odolnost skla vůči danému prostředí pouze dvěma veličinami — difúzním koeficientem sledovaného prvku ( $D$ ) a rychlostí rozpouštění skla jako celku, resp. rychlostí posuvu rozhraní sklo—roztok ( $a$ ).

## 5. ZÁVĚR

Teoretická interpretace experimentálních dat o interakci skla s vodou a s vodnými roztoky dovoluje predikci časového průběhu tohoto procesu. Další zpřesnění by měla směřovat k možnosti předpovědi dlouhodobého průběhu interakce pro různé koncentrační a teplotní podmínky.

Seznam použitých symbolů

- $t$  — čas [s]  
 $Q$  — množství látky přešlé ze skla do okolního prostředí jednotkou plochy [ $\text{mol} \cdot \text{m}^2$ ], [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ ]  
 $c$  — koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ], [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]  
 $D$  — difúzní koeficient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]  
 $a$  — rychlost posunu rozhraní sklo—tekutina, rychlost rozpouštění skla [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]  
 $J$  — hustota toku látky [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ], [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]  
 $z$  — osa kolmá na rozhraní skla—roztok, kladný směr opačný než směr difúze alkálií  
 $y$  — kolmá vzdálenost od rozhraní [m]  
 $x$  — tloušťka vrstvy, kde  $c_A \neq \text{konst}$  [m]  
 $S$  — povrch vzorku skla [ $\text{m}^2$ ]  
 $V$  — objem tekutiny, která je v daném okamžiku ve styku se sklem  
 $R = R(G) - \bar{R}$  je funkcí  $G$   
 indexy označují, že se veličina týká  
 $A$  — akálií  
 $H$  — vodíku  
 $\text{SiO}_2$  —  $\text{SiO}_2$   
 $\text{OH}$  — iontů  $\text{OH}^-$   
 $\text{SiOH}$  — skupin  $\text{SiOH}$  ve skle  
 $0$  — veličina se vztahuje k počátku děje

Literatura

- [1] Dunken H.: *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*, VEB. Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig 1981.  
 [2] Pederson L. R., Baer D. R., McVay G. L., Engelhard M. H.: *J. Non-Cryst. Solids* 86, 369 (1986).  
 [3] Matěj J., Hlaváč J.: *Silikáty* 11, 3 (1967).  
 [4] Rana M. A., Douglas R. W.: *Phys. Chem. Glasses* 2, 179 (1961).  
 [5] Hlaváč J., Matěj J.: *Silikáty* 7, 261 (1963).  
 [6] Isard J. O., Allnatt A. R., Melling P. J.: *Phys. Chem. Glasses* 23, 185 (1982).  
 [7] Boksay Z.: *Phys. Chem. Glasses* 9, 69 (1968).  
 [8] Doremus R. H.: *Treatise on Material Science and Technology*, Vol. 17, Academic Press 1979.  
 [9] Smit W., Stein H. N.: *J. Non-Cryst. Solids* 34, 357 (1979).  
 [10] Doremus R. H., Mehrotra Y., Lanford W. A., Burman C.: *J. Mater. Science* 18, 612 (1983).  
 [11] Smets B. M. J., Lommen T. P. A.: *Phys. Chem. Glasses* 24, 35 (1983).  
 [12] Strachan D. M.: Effect of flow rate on the leaching of nuclear waste glass in: Wicks G. G., Ross W. A.: *Advances in Ceramics*, Vol. 8, str. 12, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio 1984.  
 [13] McCoy J. K., Markworth A. J.: *J. Non-Cryst. Solids* 89, 47 (1987).  
 [14] Doremus R. H.: *J. Non-Cryst. Solids* 55, 143 (1983).  
 [15] Crank J.: *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London 1964.  
 [16] Doremus R. H., Babinec A., D'Angelo K., Doody M., Lanford W. A., Burman C.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 67, 476 (1984).  
 [17] Pescatore C., Machiels A. J.: Mechanistic Approach to Modeling of Nuclear Waste Form Leaching. In: Wicks G. G., Ross W. A.: *Advances in Ceramics*, Vol. 8, str. 508, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio 1984.  
 [18] Isard J. O., Müller W.: *Phys. Chem. Glasses* 27, 55 (1986).