

**ELABORAREA METODICII DE SECȚIONARE CU SOLUȚIE HF
PENTRU DEPISTAREA MODIFICĂRILOR STRUCTURALE ÎN STICLA
DE GEAM TRATATĂ TERMOCHIMIC CU REAGENȚI GAZOȘI
CE CONȚIN FLUORURĂ ȘI CLORURĂ**

Galina CURICHERU, *drd.*, specialitatea **Chimie fizică**,
Universitatea de Stat „Alecu Russo” din Bălți,
Coordonator științific: **Vasilii ȘARAGOV**, *dr. hab., conf. univ.*

Abstract: *There has been developed a technique of section etching by HF solution to be used for the analysis of surface layers of sheet glass subjected to thermochemical treatment with fluorine- and chlorine-containing gaseous reagents. Factors influencing the dissolution rate of sheet glass subjected to HF solution have been revealed. We investigated the stability of the dissolution rate of sheet glass depending on the thickness of dissolved layer during one etching. The article also discusses the graphs of dissolution rate of the surface layers of sheet glass, modified by difluorochloromethane, depending on the thickness of the dissolved layer during one etching.*

Keywords: *sheet glass, technique of section etching by HF solution, surface layer, dissolution rate, structure, thermochemical treatment, difluorochloromethane.*

Introducere

Pentru îmbunătățirea proprietăților fizice și chimice ale produselor industriale din sticlă (rezistența mecanică, stabilitatea termică, rezistența chimică, duritatea) au fost elaborate diferite metode, esența cărora constă în modificarea compoziției și structurii straturilor superficiale și crearea tensiunilor de compresiune [4]. Un interes sporit pentru industria

sticlei prezintă metodele de călire a sticlei în mediile de aer și lichid, schimbul de ioni, dezalcalinizarea cu reagenți gazoși, aplicarea diferitor acoperiri protectoare și combinarea acestor metode [4, 6].

În rezultatul tratării termochimice cu gaze acide, rezistența chimică a suprafeței sticlei crește de zece ori și concomitent sporește rezistența mecanică cu 15-20%, stabilitatea termică și microduritatea – cu 10-15%. Pentru dezalcalinizarea suprafeței sticlei se utilizează oxizii de sulf, clorură de hidrogen, compușii ce conțin fluorură și clorură ș.a. [2, 7].

Dezavantajul principal al tratării termochimice cu reagenți gazoși este grosimea mică a stratului dezalcalinizat al sticlei. În funcție de regimul și de condițiile de tratare termochimică, grosimea stratului dezalcalinizat la sticlele industriale este de la părți de μm pînă la 1 μm . În procesul de depozitare și exploatare a produselor din sticlă stratul dezalcalinizat este ușor deteriorat, și, ca rezultat, se diminuează proprietățile fizico-chimice îmbunătățite.

Scopul lucrării constă în elaborarea metodicii de secționare cu soluție HF pentru depistarea modificărilor structurale în sticla de geam după tratarea termochimică cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură.

Metodica experimentului

În calitate de obiect de cercetare au fost utilizate plăcile din sticlă de geam cu următoarea compoziție chimică (partea de masă, %) - 72,45 SiO_2 , 1,78 Al_2O_3 , 0,10 Fe_2O_3 , 7,67 CaO , 3,63 MgO , 13,63 Na_2O , 0,37 K_2O , 0,32 SO_3 . Pentru tratarea termochimică s-au folosit difluordiclorometan și difluorclorometan. Metodica tratării termochimice a sticlei de geam cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură este descrisă în [3].

Regimurile de tratare termochimică în condiții de laborator ale probelor cu reagenți gazoși sunt următoarele: temperatura – de la 400 la 600 $^{\circ}\text{C}$, volumul reagentului gazos la tratare – de la 1 cm^3 la 15 dm^3 , durata – de la 1 s la 15 min.

Cercetarea compoziției și structurii straturilor superficiale ale sticlei de geam a fost efectuată cu ajutorul metodei de secționare cu soluție HF. Pentru prima dată metoda secționării cu soluția HF a fost aplicată la Universitatea din Budapesta pentru cercetarea straturilor superficiale ale sticlelor de model ternare [1]. La Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți metoda secționării cu soluție HF se utilizează ca metodă principală de analiză a compoziției și structurii straturilor superficiale ale sticlelor industriale cu destinații diferite, adică sticlelor multicomponente. Esența metodei constă în dizolvarea treptată a straturilor superficiale a sticlei și analiza extractelor obținute după decapare.

Metodica de HF-secționare a probelor din sticlă include mai multe etape. În paharul din masă plastică se toarnă soluție HF cu volumul 1000 ml și cu partea de masă 0,1 %. Paharul cu soluție se pune în termostat, la care se menține temperatura $(30 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. Probele din sticlă se află în soluție de HF în poziția staționară. După decapare probele se scot, se spală cu apă distilată, se usucă, se răcesc și se cântăresc la balanță analitică. Pentru fiecare tratare se utilizează trei probe cu suprafață totală circa 50-60 cm^2 . Timpul decapării variază de la 5 la 20 min.

Grosimea stratului dizolvat al sticlei se calculează după relația:

$$h = \frac{\Delta m \cdot 10}{S \rho}, \quad (1)$$

unde h – grosimea stratului dizolvat, μm ;

Δm – pierderile de masă a sticlei, g;

S – suprafața probelor, cm^2 ;

ρ - densitatea sticlei, g/cm^3 .

Viteza dizolvării probelor se determină din relația:

$$v = \frac{\Delta m \cdot 100}{S \cdot \tau}, \quad (2)$$

unde v – viteza dizolvării probei, mg/(dm² a suprafeței sticlei·min);

τ – durata decapării, min.

Viteza decapării pentru toate suprafețele probelor se presupune egală, deoarece densitatea stratului superficial al sticlei diferă de densitatea sticlei în volum. Rezultatele calculelor pentru viteza dizolvării sticlei și pentru grosimea stratului decapat sunt afectate de o anumită eroare. Se estimează, că eroarea relativă a experimentului nu depășește ± 5 %. În extractele după decaparea probelor a fost măsurată concentrația Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺, utilizând fotometria cu flacără.

Analiza rezultatelor obținute

În experimentele promovate tratarea termochimică a sticlei de geam cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură este însoțită de formarea la suprafața lor a produselor de reacție în forma depunerii. Compoziția produselor de reacție a fost stabilită cu ajutorul analizei fazei Roentgen, microanalizei electrono-sondale roentgenospectrală, analizei termice la derivatograf, analizei chimice și cu ajutorul fotometriei cu flacără [3]. În compoziția produselor reacției a sticlei de geam cu difluordiclorometan și difluorclormetan intră clorurile de sodiu și potasiu. În așa mod, rezultatele analizei produselor reacției sticlei industriale cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură constată decurgerea procesului de dezalcalinizare analogic dezalcalinizării sticlei cu gaze acide.

Am determinat că viteza de dizolvare a sticlei de geam depinde de mai mulți factori: compoziția și structura sticlei, omogenitatea probei, volumul, concentrația de HF și temperatura soluției, condițiile hidrodinamice etc. În cercetările efectuate la analiza straturilor superficiale ale sticlei de geam în timpul unei decapări se dizolvă un strat cu o grosime de la 0,05 până la 1,0 μm și durata unei decapări se schimbă de la 2,5 la 20 de min. Grosimea stratului dizolvat de sticlă a fost reglată prin schimbarea doar a duratei unei decapări. Toți ceilalți parametri de dizolvare a sticlei cu soluția de HF (volumul, concentrația și temperatura soluției, condiții hidrodinamice etc.) au rămas neschimbate.

Experimentele au arătat că graficul vitezei de dizolvare a sticlei de geam nu este stabil. Împrăștierea considerabilă a datelor pentru viteza de dizolvare a straturilor superficiale a sticlei de geam se explică prin structura lor neuniformă, ce corespunde cercetărilor [5]. S-a stabilit următoarea dependență: cu cât durata unei decapări este mai mică, cu atât mai mare este împrăștierea rezultatelor. Dacă durata unei decapări se schimbă de la 5 la 30 de min, atunci valoarea maximă a vitezei de dizolvare a sticlei diferă de valoarea minimă de 2-3 ori. Datele privind secționarea HF vă permit să estimați aproximativ caracterul și grosimea straturilor separate de sticlă.

În următoarele cercetări a fost elaborată metodică de secționare cu soluție HF pentru depistarea modificărilor structurale în sticla de geam după tratarea termochimică cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură. În figură sunt prezentate graficele vitezei de dizolvare a probelor de sticlă de geam tratată la o temperatură de 600° C cu difluordiclorometan.

Curba 1 arată că proba netratată se dizolvă cu aceeași viteză medie, cu excepția unui strat superficial de aproximativ 0,3 μm. Acest fapt se explică că în procesul de formare a sticlei de geam există o evaporare parțială a alcalinilor. Tratarea termochimică cu reagenți gazoși reduce esențial viteza de dizolvare a sticlei la o adâncime de aproximativ 0,5 μm. Micșorarea vitezei de dizolvare a sticlei după tratarea termochimică este legată cu dezalcalinizarea stratului superficial și compactarea lui [3]. După dizolvarea stratului dezalcalinizat la o adâncime de aproximativ 0,8 μm viteza de dizolvare a sticlei crește până la valoarea care are sticla fără tratare termochimică.

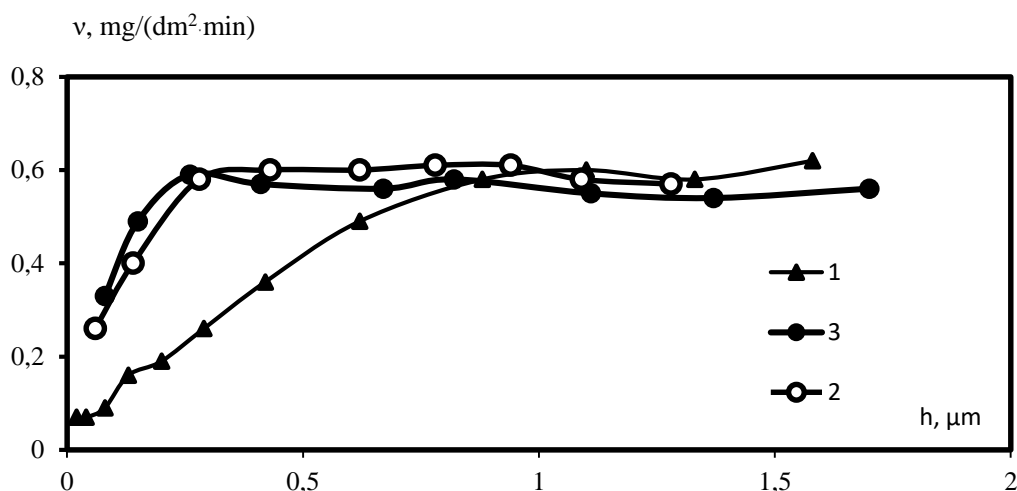


Figura 1. Dependența vitezei de decapare cu soluția HF a sticlei de geam, tratată cu difluordiclorometan la temperatura 600 °C după regimurile de dezalcalinizare (1) și de „modificare” (2) și fără tratare (3) de grosimea stratului dizolvat

Stabilitatea la apă a probei de sticlă de geam tratată termochimic cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură, în condiții de laborator, după regimul fără dezalcalinizare esențial crește. Același efect de îmbunătățire a stabilității la apă a ambalajului din sticlă a fost obținut în condiții de fabricare [3]. Astfel de tratare termochimică cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură după regimul fără dezalcalinizare, convențional, a fost numit „modificarea” suprafeței sticlei.

Curba 2 caracterizează dependența vitezei de decapare cu soluția HF a sticlei de geam, tratată cu difluordiclorometan la temperatura 600 °C după regimul de „modificare”, de grosimea stratului dizolvat. Curbele 1 și 2 sunt apropiate după formă, ca și după viteza medie de dizolvare a sticlei. În tot același timp se observă diferența mare dintre curbele 2 și 3 după forma și viteza medie de dizolvare a sticlei, adică rezultă că tratarea termochimică a sticlei de geam cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură după regimul „modificarea” suprafeței nu este însoțită cu dezalcalinizare.

Concluzii

1. S-a elaborat metoda de secționare cu soluție HF pentru depistarea modificărilor structurale în sticla de geam după tratarea termochimică cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură.

2. Experimentele au arătat că viteza de dizolvare a sticlei de geam nu este stabilă. Împrăștierea considerabilă a datelor pentru viteza de dizolvare a straturilor superficiale a sticlei de geam se explică prin structura lor neuniformă.

3. Tratarea termochimică cu difluordiclorometan reduce esențial viteza de dizolvare a sticlei la o adâncime de aproximativ 0,5 μm ceea ce este legată cu dezalcalinizarea stratului superficial și compactarea lui.

4. După tratarea termochimică cu reagenți gazoși, ce conțin fluorură și clorură, după regimul „modificarea” suprafeței și îmbunătățirea esențială a stabilității la apă, nu a fost depistat fenomenul de dezalcalinizare.

Bibliografie

1. CSAKVARI B., BOKSAY Z., Bouquet G. Investigation of surface layers on electrode Glasses for pH measurement. In: *Anal. Chim. Acta.* 1971, vol. 56, pp. 279-284.

2. HENSE, C. R., MECHA, J., SCHAEFFER, H. A. et al. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases. In: *Glasstech. Ber.* 1990, vol. 63, nr. 5, pp. 127-134.
3. ŞARAGOV, V., CURICHERU, G. Cercetarea interacţiunii sticlelor silicaticice cu reagenţi ce conţin fluorură. In: *Materialele conferinţei ştiinţifico-practice internaţională „Perspectivele şi problemele integrării în Spaţiul European al Învăţământului superior”*. Universitatea de Stat „B. P. Haşdeu”, Cahul, 2014, Vol.2, pp. 363-366. ISBN 978-9975-914-92-5.
4. БУТАЕВ, А. М. *Прочность стекла*. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
5. КОРОТКОВА В. Н., СМИРНОВ Е. И. О слоистости листового стекла, вырабатываемого различными способами. In: *Стекло и керамика*. 1978, №4, сс. 9-11.
6. СИЛЬВЕСТРОВИЧ С. И. *Механические свойства стекла: Обзорная информация*. М.: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
7. ШАРАГОВ, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.