

DETERMINAREA STABILITĂȚII STRUCTURII STRATURILOR SUPERFICIALE ALE BUTELIILOR DIN STICLĂ VERDE-ÎNCHIS PRIN METODA SECȚIONĂRII CU SOLUȚIA HF

Șaragov Vasilii, *doctor habilitat, conferențiar universitar*, Curicheru Galina, *cercetător științific stagiar, doctorand*, Lîsenco Galina, *cercetător științific stagiar*, Țurcan Irina, *cercetător științific stagiar*, *Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți.*

The method of section etching by HF solution is proposed to carry out the analysis of surface layers of bottles made of dark green glass. We managed to develop method for the dissolution of surface layers of bottles made of dark green glass with the duration of one etching within 2.5 to 60.0 minutes. The article analyses the graphs representing the dissolution rate of dark green glass depending on different duration of one etching. The experiments showed that the rate of dissolution of all the samples in HF solution is not stable. The article discusses the possibility to reveal the stratified structure in the bottles made of dark green glass with help of section etching by HF solution method.

Key words: *bottles made of dark green glass, method of section etching by HF solution, surface layer, dissolution rate, duration, stratified structure.*

INTRODUCERE

Compoziția și structura straturilor superficiale ale sticlelor industriale influențează asupra unor importante proprietăți de exploatare, ca stabilitatea chimică, rezistența mecanică, stabilitatea termică, microdunitatea. Stabilitatea proprietăților chimice și fizice ale sticlelor industriale de stabilitatea compoziției și structurii straturilor superficiale. Au fost elaborate diferite metode fizico-chimice de cercetare a suprafeței sticlei. Grosimea stratului analizat al sticlei variază de la un strat monomolecular până la 1 μm [1-3]. Fiecare metodă de analiză are anumite domenii de aplicare și limite. Cercetarea straturilor superficiale ale sticlelor industriale cu grosimea mai mare 1 μm este legată cu diferite probleme. Pentru analiza sticlelor de model binare și ternare la o adâncime de 20 μm și mai mult se aplică metoda HF-secționării [4-6].

Scopul lucrării date constă în determinarea stabilității structurii straturilor superficiale ale buteliilor din sticlă verde-închis prin metoda secționării cu soluția HF.

METODICA EXPERIMENTULUI

În calitate de obiecte de cercetare au fost utilizate butelii și flacoane din sticlă verde-închis. Produsele au fost obținute la mașina de fasonare cu secțiuni IS-8-2. Buteliile și flacoanele cu diferite capacități au fost prelevate imediat după recoacere.

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 anorganice.

Esența metodei constă în dizolvarea secționată a sticlei și analiza extractelor obținute după decapare. Metodica HF-secționării a sticlelor industriale în literatură nu este descrisă.

Principiile în baza cărora a fost elaborată metodica HF-secționării a sticlei sunt:

1. Grosimea stratului dizolvat într-o singură decapare trebuie să varieze într-un diapazonul larg - de la câteva sutimi de μm până la câțiva μm .
2. Volumul soluției de HF și cantitatea de substanță de cationi alcalini și alcalino-pământoși dizolvați acolo ar trebui să asigure o concentrație, care este accesibilă pentru analiza la fotometru cu flacăra.
3. Masa de sticlă dizolvată la o singură decapare ar trebui să fie suficientă pentru cântărirea la o Balanță analitică.
4. Durata unei decapări, nu ar trebui să fie mică (crește brusc eroarea experimentală), precum și nu ar trebui să fie mare (se mărește timpul experimentelor).
5. În timpul decapării toate suprafețele probelor trebuie să fie dizolvate la aceeași viteză.
6. Pentru a preveni comiterea unor greșeli trebuie să fie decapate concomitent nu mai puțin ca trei probe.
7. Temperatura soluției HF trebuie să fie mai mare decât temperatura camerei.
8. Metodica analizei trebuie să fie accesibilă, inclusiv și pentru Fabrica de sticlă.

Pentru decaparea împreună a 3 plăci din sticlă a fost elaborat și confecționat un dispozitiv reprezentat în fig. 1.

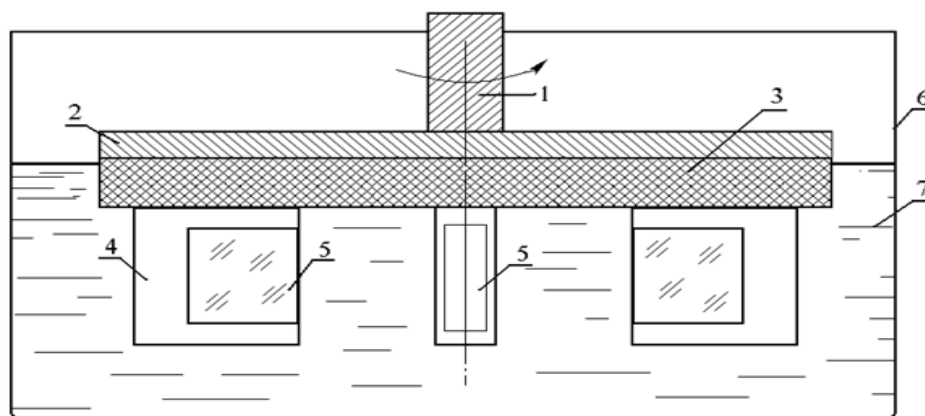


Fig. 1. Dispozitiv pentru secționarea sticlei cu soluție de HF.

1 – arborele motorului electric; 2 – cerc metalic; 3 – cercul din ftuoroplast; 4 –casete din fluoroplast; 5 – proba de sticlă; 6 – pahar din masă plastică; 7 – soluție de HF.

Metodica de HF-secționare a probelor din sticlă constă în următorul: într-un pahar de masă plastică (6) se toarnă 1000 ml de soluție a acidului fluorhidric cu partea de masă 0,1% (7) cu calificarea „curat chimic”, apoi se introduce un amestecător, care prezintă un cerc din fluoroplast (3), de care sunt fixate casete fluoroplastice (4). Pe cealaltă parte cercul fluoroplast (3) este unit cu un cerc metalic (2).

Sistemul de fixare a probelor din sticlă este unit de arbore cu motorul electric (1). Paharul cu soluție și amestecătorul sunt introduse într-un ultratermostat cu apă distilată și sunt ținute în el până la încălzirea soluției de până la temperatura $(30 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. După aceasta amestecătorul se scoate din soluția HF și în caseta (4) imediat se introduc plăci de sticlă (5), iar dispozitivul pentru fixarea probelor din sticlă se introduce în paharul cu soluția HF. Se pune în funcțiune motorul electric și se înregistrează timpul decapării probelor.

În același timp, au fost decapate 3 plăci cu mărimea circa 3x3 cm. Durata unei decapări variază în timpul experimentului și alcătuiește de la 2,5 la 60 min. Uniformitatea dizolvării sticlei a fost asigurată de rotația probelor în soluția HF cu viteza 100 rot/min.

La finisarea decapării probele au fost scoase din casetă, spălate cu apă distilată, uscate, răcite și cântărite cu cântarul microanalitic.

În unele experimente probele au fost decapate în poziție staționară.

Grosimea stratului dizolvat al sticlei se estimează după relația:

$$h = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{S \cdot \rho}$$

unde h – grosimea stratului, μm ;

Δm – pierderile de masă a sticlei, g;

S – suprafața sticlei, cm^2 ;

ρ - densitatea sticlei, g/cm^3 .

Pierderile masei sticlei au fost determinate prin cântărirea probelor de până și după decapare.

Viteza dizolvării probelor se calculează din relația:

$$v = \frac{\Delta m \cdot 100}{S \cdot \tau}$$

unde v – viteza dizolvării sticlei, $\text{mg}/(\text{dm}^2 \text{ a suprafeței sticlei} \cdot \text{min})$;

Δm – pierderile de masă a sticlei, g;

S – suprafața sticlei, cm^2 ;

τ – durata decapării, min.

Viteza dizolvării pentru toate suprafețele probelor se presupune egală, deoarece densitatea stratului superficial al sticlei diferă de densitatea sticlei în volum. De aici rezultă, că calculele pentru viteza dizolvării sticlei și pentru grosimea stratului decapat sunt afectate de o anumită eroare. Se estimează, că eroarea relativă a experimentului nu depășește $\pm 5\%$.

În extractele după decaparea probelor a fost măsurată concentrația Na^+ , K^+ și Ca^{2+} , utilizând fotometria cu flacără.

REZULTATELE EXPERIMENTELOR

În baza experimentelor efectuate a fost determinat, că viteza de dizolvare a sticlei depinde de mai mulți factori: compoziția și structura sticlei; tehnologia de fabricare a produselor; tipul mașinii de fasonare; omogenitatea probei; volumul, concentrația de HF și temperatura soluției; condițiile hidrodinamice etc.

Factorul important care influențează viteza de dizolvare a sticlei este timpul unei decapări. În toate aceste experimente factorii cum ar fi - temperatura soluției HF, volum și concentrația soluției HF și condițiile hidrodinamice rămân neschimbate. Durata de o decapare în cadrul experimentelor a variat de la 2,5 la 60 min.

În fig. 2 este prezentată dependența vitezei dizolvării sticlei verde-închisă de grosimea stratului dizolvat (timp de o decapare cu durata de 60 min). u , $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{min})$

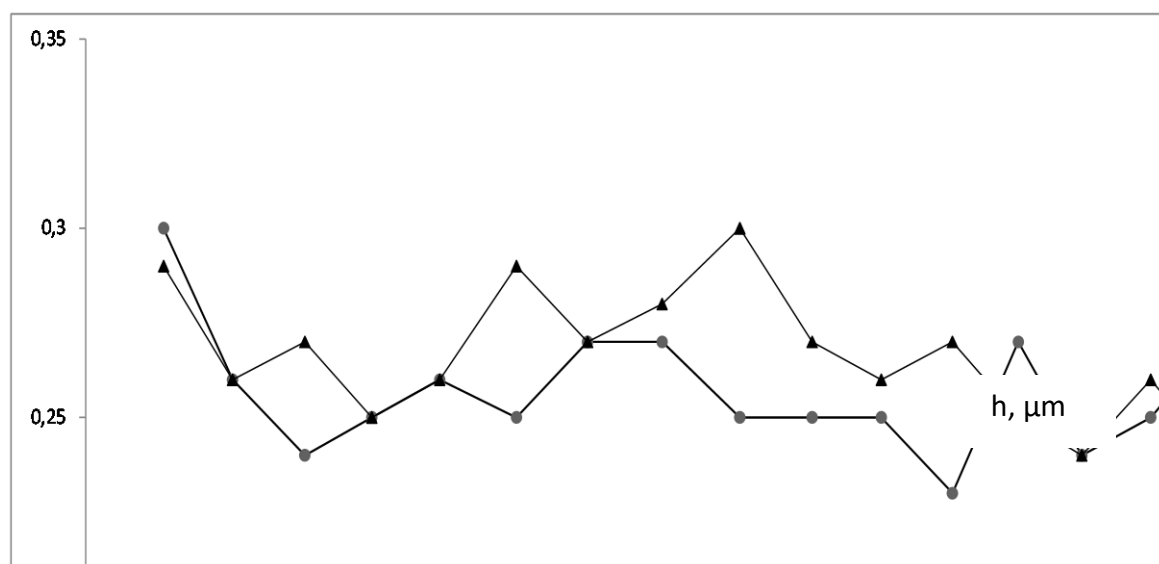


Fig. 2. Dependența vitezei dizolvării sticlei verde-închisă de grosimea stratului dizolvat.

Durata unei decapări - 60 min.

Probele în decursul decapării se aflau în poziție staționară.

1 – butelie fasonată în forma nr.10; 2 – butelie fasonată în forma nr. 2.

Probele pentru secționarea sticlei cu soluție de HF au fost pregătite din buteliile obținute de diferite forme la tot aceeași mașină de fasonare cu secțiuni IS-8-2. Adică tehnologia de fabricare a buteliilor, precum și compoziția chimică sunt asemănătoare.

Datele din fig. 2 ne arată, că în decursul unei decapări se dizolvă un strat de sticlă cu grosimea cca $1,0 \mu\text{m}$. Se observă instabilitatea vitezei de dizolvare a sticlei verde-închisă pentru ambele probe. La fel, împrăștierea datelor vitezei dizolvării sticlei este mare și variază de la 0,23 la $0,30 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{min})$. Valoarea medie a vitezei de dizolvare a probelor este de aproximativ $0,27 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{min})$.

Împrăștierea datelor vitezei dizolvării sticlei verde-închisă se explică numai cu structura stratificată a straturilor superficiale ale buteliilor. Structura stratificată a sticlei verde închisă a fost

confirmată și cu ajutorul microscopiei polarizante. Straturile au diferite forme și dimensiuni în diferite locuri ale produsului.

Durata unei decapări esențial influențează asupra împrăștierii datelor vitezei dizolvării a sticlei. Cea mai mare împrăștiere a datelor vitezei dizolvării a fost stabilită pentru timpul cel mai mic a unei decapări (2,5 min) și, corespunzător, cea mai mică împrăștiere a datelor a fost observată pentru timpul cel mai mare a unei decapări (60 min).

Rezultatele obținute ne demonstrează corelația bună cu datele din literatură, în care s-a dovedit prezența structurii stratificate în sticlele industriale [7-9].

CONCLUZII

1. S-a elaborat metodica secționării cu soluția HF pentru analiza straturilor superficiale ale sticlelor industriale la o adâncime până la 10 μm și mai mare.
2. S-au determinați factorii, care influențează asupra vitezei de dizolvare cu soluție HF a straturilor superficiale ale buteliilor din sticlă verde-închis.
3. Stabilitatea vitezei dizolvării sticlei verde-închis depinde de durata unei decapări.
4. Datele experimentale demonstrează prezența structurii stratificate la sticlă verde-închis.

Bibliografie:

1. Rupertus, V.; Bange, K. *Sophisticated techniques for studying glass surface*. In: XIX-th International Congress on Glass. Extended Abstracts. Edinburgh, 2001. Vol. 1, pp. 2-11.
2. Mazzoldi, P. *Discovery of glass surface through analytical techniques*. In: Proc. of the XVI International Congress on Glass. Madrid, 1992. Vol. 1, pp. 197-217.
3. Белюстин, А.А. *Современные представления о строении поверхностных слоев щелочно-силикатных стекол, взаимодействующих с растворами. Физика и химия силикатов*. В: Сборник научных работ. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение, 1987, с. 223-242.
- Csakvari, V.; Voksay, Z.; Bouquet, G. *Investigation of surface layers on electrode Glasses for pH measurement*. In: Anal. Chim. Acta, 1971, vol. 56, pp. 279-284.
- Чаквари, Б.; Бокшай, З.; Букэ, Г.; Ивановская, И. *Структура поверхностных слоев стекла Мак-Иннеса и Дола при его взаимодействии с растворами. Стеклообразное состояние*. В: Труды V Всесоюзного совещания. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение, 1971, с. 310-313.
- Белюстин, А.А. *Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочно-силикатных стекол, обработанных щелочными растворами*. В: Физика и химия стекла, 1985, том 11, № 3, с. 257-277.
- Короткова, В.Н.; Смирнов, Е.И. *О слоистости листового стекла, вырабатываемого различными способами*. В: Стекло и керамика, 1978, № 4, с. 9-11.
- Ящишин, И.Н.; Вахула, Я.И.; Скрипец, М.М.; Горбай, З.В. *Исследование однородности и слоистой структуры листового стекла*. В: Стекло и керамика, 1978, № 4, с. 6-7.
- Смирнов, Е.И.; Короткова, В.Н. *Метод определения однородности листового стекла по его слоистости*. В: Стекло и керамика, 1974, № 11, с. 6-7.