

**UNIVERSITATEA DE STAT „ALECU RUSSO” DIN BĂLȚI**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U.: 544:666.1(043.3)

**CURICHERU GALINA**

**MODIFICAREA COMPOZIȚIEI ȘI A STRUCTURII  
STRATURILOR SUPERFICIALE ALE STICLELOR  
ANORGANICE TRATATE TERMOCHIMIC CU REAGENȚI  
GAZOȘI, CE CONȚIN FLUORURĂ**

**144.01 - CHIMIE FIZICĂ**

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:



Șaragov Vasilii, dr. hab., conf. univ.,  
Om Emerit al Republicii Moldova

Autor:



**BĂLȚI, 2023**

© *Curicheru Galina*, 2023

## CUPRINS

ADNOTARE .....	5
ANNOTATION .....	6
АННОТАЦИЯ.....	7
LISTA TABELELOR .....	8
LISTA FIGURILOR.....	10
LISTA ABREVIERILOR ȘI SIMBOLURILOR .....	13
INTRODUCERE .....	14
1. INTERACȚIUNEA CHIMICĂ A STICLELOR ANORGANICE CU REAGENȚI GAZOȘI .....	22
1.1. Dezcalcinizarea sticlelor anorganice cu reagenți gazoși .....	22
1.2. Modificarea compoziției și a structurii suprafeței sticlelor anorganice cu reagenți ce conțin fluorură .....	31
Concluzii la capitolul 1 .....	41
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE .....	42
2.1. Compoziția sticlelor industriale și de model sintetizate .....	42
2.2. Reagenți gazoși.....	43
2.3. Metodologia analizei termodinamice de determinare a posibilității de interacțiune a sticlei cu gaze acide .....	44
2.4. Metode de tratare termochimică a sticlei cu reagenți .....	47
2.5. Metode de tratare termomagnetică a sticlei .....	49
2.6. Metode de determinare a proprietăților fizico-chimice ale sticlei și a produselor din sticlă ....	54
2.6.1. Metoda de determinare a stabilității la apă a suprafeței interioare la produsele industriale cave din sticlă .....	54
2.6.2. Metode de determinare a proprietăților mecanice ale sticlelor și produselor industriale .....	55
2.6.3. Metoda de determinare a stabilității termice la produsele din sticlă.....	56

2.7. Metode de analiză a straturilor superficiale ale sticlelor industriale și a depunerii de dezalcalinizare .....	57
2.8. Metode de prelucrare a datelor experimentale .....	60
Concluzii la capitolul 2 .....	62
3. NATURA DEZALCALINIZĂRII STICLELOR ANORGANICE CU REAGENȚI GAZOȘI CE CONȚIN FLUORURĂ .....	63
3.1. Mecanismul de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu reagenți gazoși ce conțin fluorură ..	63
3.2. Proprietățile fizico-chimice ale sticlelor industriale tratate cu reagenți gazoși ce conțin fluorură .....	75
3.3. Intensificarea procesului de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu reagenți gazoși ce conțin fluorură .....	81
Concluzii la capitolul 3 .....	108
4. INTERACȚIUNEA STICLELOR INDUSTRIALE CU REAGENȚI GAZOȘI CE CONȚIN FLUORURĂ FĂRĂ PROCESUL DEZALCALINIZĂRII .....	110
4.1. Proprietățile fizico-chimice ale sticlelor industriale tratate termochimic cu reagenți gazoși ce conțin fluorură fără procesul dezalcalinizării .....	110
4.2. Compoziția și structura straturilor superficiale ale sticlelor industriale modificate cu reagenți ce conțin fluorură .....	119
Concluzii la capitolul 4 .....	125
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI .....	126
BIBLIOGRAFIE .....	127
ANEXA 1. Brevet de invenție de scurtă durată „Procedeu de tratare a produselor cave din sticlă” ....	150
ANEXA 2. Brevet de invenție de scurtă durată „Procedeu de tratare a produselor din sticlă” .....	155
ANEXA 3. Dovezi prin care se certifică participarea la simpozioane, conferințe.....	160
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII .....	170
CURRICULUM VITAE .....	171

## ADNOTARE

**Curicheru Galina, „Modificarea compoziției și a structurii straturilor superficiale ale sticlelor anorganice tratate termochimic cu reagenți gazoși, ce conțin fluorură”, teză de doctor în științe chimice. Bălți, Republica Moldova 2023.**

**Structura tezei:** introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 239 titluri, 121 pagini text de bază, 3 anexe, 52 figuri, 31 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 59 lucrări științifice și 2 brevete de invenție.

**Cuvinte-cheie:** dezalcalinizare, reagenți ce conțin fluorură (RCF), sticlă anorganică, tratare termochimică (TTC), stabilitate chimică.

**Scopul cercetării** constă în cercetarea interacțiunii sticlelor anorganice cu reagenți gazoși ce conțin fluorură.

**Obiectivele cercetării:** identificarea produșilor de reacție dintre sticlele anorganice și reagenți gazoși; analiza compoziției și structurii straturilor superficiale ale sticlelor industriale TTC cu RCF; determinarea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale TTC cu RCF; stabilirea regimurilor optime pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale TTC cu RCF; intensificarea procesului de dezalcalinizare ale sticlelor industriale tratate cu reagenți gazoși.

**Noutatea și originalitatea științifică** a cercetării constă în elaborarea criteriilor pentru evaluarea intensității procesului de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu reagenți gazoși. Cu aplicarea principiilor termodinamicii chimice au fost identificați reagenții gazoși noi și compoziția chimică a sticlelor industriale și de model anorganice care sunt mai favorabili pentru intensificarea procesului de dezalcalinizare. Au fost stabilite criterii pentru depistarea procesului TTC a mostrelor din sticlă industrială cu RCF fără procesul dezalcalinizării. A fost stabilită dependența proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale de regimul de TTC cu reagenți gazoși, viteza de extracție a  $Me^+$ , compoziția și structura stratului dezalcalinizat. Au fost elaborate criterii pentru aprecierea calității procesului de modificare a compoziției și structurii straturilor superficiale ale sticlelor industriale TTC cu RCF cu și fără procesul dezalcalinizării.

**Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea problemei științifice importante** constă în intensificarea procesului de dezalcalinizare ale sticlelor silicatică TTC cu RCF, ce este favorabil pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale produselor industriale.

**Semnificația teoretică** a lucrării constă în fundamentarea cunoștințelor în domeniul chimiei și fizicii ale sticlelor silicatică cu privire la compoziția, structura și omogenitatea lor. A fost precizat mecanismul de formare a stratului modificat al sticlelor silicatică TTC cu RCF sub influența factorilor externi. Au fost determinați factorii principali ce duc la îmbunătățirea stabilității chimice, rezistenței mecanice, microdurității și a stabilității termice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF cu procesul dezalcalinizării.

**Valoarea aplicativă a lucrării** constă în elaborarea regimurilor optime de TTC cu RCF și clorură cu și fără procesul dezalcalinizării în condiții industriale pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice a ambalajului din sticlă. Au fost determinați factorii care influențează modificarea compoziției și structurii straturilor superficiale ale sticlelor industriale TTC cu RCF cu și fără procesul dezalcalinizării. Metoda TTC cu RCF este cea mai eficientă pentru sporirea stabilității chimice la apă și acizi ale sticlelor industriale și concomitent crește rezistența mecanică cu 20-30 %, microduritatea și termostabilitatea – cu 5-10 %

**Implementarea rezultatelor științifice.** Au fost efectuate experimente la Fabrica de sticlă din Florești și elaborate procedeele pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF cu și fără procesul dezalcalinizării susținute de două brevete de invenție.

## ANNOTATION

**Curicheru Galina, „Modification of the composition and structure of the surface layers of inorganic glasses thermochemically treated with gaseous reagents containing fluoride ion”, PhD thesis in chemical sciences. Balti, Republic of Moldova, 2023.**

**Structure of the thesis:** introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, references contains 239 titles, 121 pages of basic text, 31 tables, 52 figures and 3 annexes. The results are published in 59 scientific papers and 2 invention patents.

**Keywords:** dealkalinization, reagents containing fluoride ion (RCF), inorganic glass, thermochemical treatment (TCT), chemical stability.

**The purpose of the research** consists is to investigate the interaction of inorganic glasses with gaseous reagents containing fluoride ion.

**Objectives of the thesis:** identification of the reaction products of inorganic glasses with gaseous reagents; analysis of the composition and structure of the superficial layers of industrial glassware TCT with RCF; determining the physico-chemical properties of industrial glassware TCT with RCF; establishing the optimal regimes for improving the physico-chemical properties of industrial glassware TCT with RCF; intensification of the dealkalinization process of industrial glassware treated with gaseous reagents.

**Scientific novelty and originality** of the research consists in the development for the criteria for evaluating the intensity of the dealkalinization process of inorganic glasses with gaseous reagents. The new GR and the chemical composition of industrial and inorganic model glasses that are more favorable for the intensification of the dealkalinization process from the thermodynamic position were determined. The criteria for detecting the TCT phenomenon of RCF industrial glass samples without the dealkalinization phenomenon were established. The dependence of the physico-chemical properties of industrial glasses on the regime of TCT with gaseous reagents, the rate of  $Me^+$  extraction, the composition and structure of the dealkalinized layer was established. The criteria for assessing the quality of the process of modifying the composition and structure of the superficial layers of glassware TCT with RCF with and without the dealkalinization phenomenon were developed.

**The results obtained** that contribute to solving the important scientific problem consist in the intensification of the dealkalinization process of silicate glasses treated with gaseous reagents, which is favorable for improving the physico-chemical properties of industrial glassware.

**The theoretical significance** of the work consists in the foundation of knowledge in the field of physical and chemistry of silicate glasses regarding their composition, structure and homogeneity. The mechanism of formation of the modifying layer of TCT silicate glasses with RCF under the influence of external factors was specified. The main reasons for the improvement of chemical resistance, mechanical resistance, microhardness and thermal stability of industrial glasses, TCT with RCF with the phenomenon of dealkalinization were determined.

**The applicative value** of the work consists in the development of optimal regimes of TCT with RCF and chloride with and without the dealkalinization phenomenon in industrial conditions for improving the physico-chemical properties of the container. The factors that influence the change in the composition and structure of the surface layers TCT of industrial glassware with RCF with and without the phenomenon of dealkalinization were determined. The TCT method with RCF is the most effective for increasing the chemical resistance to water and acids of industrial glasses and at the same time increases the mechanical resistance by 20-30 %, microhardness and thermostability - by 5-10 %.

**Implementation of scientific results.** Experiments were carried out at the Floresti Glass Factory and procedures were developed to improve the physico-chemical properties of industrial glasses, TCT with RCF with and without the phenomenon of dealkalinization covered by two invention patents.

## АННОТАЦИЯ

**Курикеру Галина, „ Модификация состава и структуры поверхностных слоев неорганических стекол, термохимически обработанных газообразными реагентами, содержащими фторид ион”, докторская диссертация по химическим наукам. Бельцы, Республика Молдова, 2023 г.**

**Структура диссертации:** введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, библиография из. Полученные результаты опубликованы 239 наименований, 121 страницы основного текста, 3 приложения, 52 рисунков, 31 таблиц в 59 научных работах.

**Ключевые слова:** выщелачивание, реагенты содержащие фторид-ион (РСФ), неорганическое стекло, термохимическая обработка (ТХО), химическая стойкость.

**Цель исследования** состоит в изучении взаимодействия неорганических стекол с газообразными реагентами, содержащими фторид-ион.

**Задачи исследования:** идентификация продуктов реакции неорганических стекол с газообразными реагентами; анализ состава и структуры поверхностных слоев промышленных стекол ТХО РСФ; определение физико-химических свойств промышленных стекол, ТХО РСФ; установление оптимальных режимов повышения физико-химических свойств промышленных стекол, ТХО РСФ; интенсификация процесса выщелачивания промышленных стекол, обработанных газообразными реагентами.

**Научная новизна и оригинальность** исследования заключается в том, что разработаны критерии оценивания интенсивности процесса выщелачивания неорганических стекол газообразными реагентами. Определены новые ГР и химический состав промышленных и неорганических модельных стекол, более благоприятных для интенсификации процесса выщелачивания с термодинамических позиций. Установлены критерии выявления при ТХО образцов промышленных стекол РСФ феномена без процесса выщелачивания. Установлена зависимость физико-химических свойств промышленных стекол от режима ТХО газообразными реагентами, скорости экстракции  $Me^+$ , состава и структуры выщелоченного слоя. Разработаны критерии оценивания качества процесса модификации состава и структуры поверхностных слоев промышленных стекол ТХО РСФ выщелачиванием и без него.

**Полученные результаты, способствующие решению важной научной задачи,** заключаются в интенсификации процесса выщелачивания силикатных стекол ТХО РСФ, что благоприятно для улучшения физико-химических свойств промышленных изделий.

**Теоретическая значимость** работы заключается в фундаментализации знаний в области физической химии и силикатных стекол относительно их состава, строения и однородности. Уточнен механизм формирования модифицированного слоя силикатных стекол ТХО РСФ под воздействием внешних факторов. Определены основные причины повышения химической стойкости, механической прочности, микротвердости и термостойкости промышленных стекол при выщелачивании их ТХО РСФ.

**Прикладная ценность работы** заключается в разработке оптимальных режимов ТХО РСФ в промышленных условиях с явлением выщелачивания и без него для повышения физико-химических свойств тары. Определены факторы, влияющие на изменение состава и структуры поверхностных слоев промышленных стекол ТХО РСФ с явлением выщелачивания и без него. Метод ТХО РСФ является наиболее эффективным для повышения химической стойкости к воде и кислотам промышленных стекол и одновременно повышает механическую стойкость на 20-30 %, микротвердость и термостабильность - на 5-10 %.

**Внедрение научных результатов.** На Флорешском стекольном заводе проведены эксперименты и разработаны способы повышения физико-химических свойств промышленных стекол, ТХО РСФ с явлением выщелачивания и без него, защищенные двумя патентами на изобретения.

## LISTA TABELELOR

Numărul tabelului	Denumirea tabelului	Pagina
Tabelul 1.1	Stabilitatea la apă a sticlei, mL 0,02 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31
Tabelul 2.1	Compozițiile chimice ale sticlelor industriale	42
Tabelul 2.2	Compozițiile chimice ale sticlelor sintetizate în sistemul Na <sub>2</sub> O – R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> , unde R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> este Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> și B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
Tabelul 2.3	Prelucrarea matematică a rezultatelor determinării microdurității sticlei de geam fără tratare	59
Tabelul 2.4	Parametrii statistici pentru microduritatea sticlei de geam	60
Tabelul 3.1	Stabilitatea la apă a buteliilor pentru suc cu capacitatea 0,5 L tratate cu reagenți gazoși	75
Tabelul 3.2	Rezistență mecanică la ÎSC a sticlei de geam, TTC cu reagenți gazoși	76
Tabelul 3.3	Rezistența la șoc a sticlei de geam TTC cu reagenți gazoși	76
Tabelul 3.4	Rezistența mecanică a borcanelor TTC cu reagenți gazoși	77
Tabelul 3.5	Microduritatea sticlei de ambalaj TTC cu CHClF <sub>2</sub>	78
Tabelul 3.6	Stabilitatea termică a buteliilor pentru suc cu capacitatea 0,5 L, TTC cu reagenți gazoși	79
Tabelul 3.7	Influența temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a sticlei de geam, tratată cu reagenți gazoși	82
Tabelul 3.8	Influența temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a sticlei de ambalaj transparentă decolorată, tratată cu reagenți gazoși	83
Tabelul 3.9	Viteza de dezalcalinizare a Na <sup>+</sup> din sticlele sistemului Na <sub>2</sub> O–R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> , unde R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> este Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sau B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratate cu CHClF <sub>2</sub> (t – 550 °C, v – 0,67 mol, τ– 15 min)	85
Tabelul 3.10	Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre Na <sub>2</sub> O și reagenți gazoși în condiții standard și la temperatura 1000 K	86
Tabelul 3.11	Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre oxizi și HF în condiții standard și la temperatura de 1000 K	89
Tabelul 3.12	Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre HCl și oxizi în condiții standard și la temperatura de 1000 K	90
Tabelul 3.13	Variația energiei Gibbs pentru reacțiile oxizilor metalelor cu SO <sub>2</sub> și a amestecului din SO <sub>2</sub> cu O <sub>2</sub> în condiții standard și la temperatura de 1000 K	92
Tabelul 3.14	Variația energiei Gibbs pentru reacțiile oxizilor metalelor cu SO <sub>3</sub> în condiții standard și la temperatura 1000 K	94
Tabelul 3.15	Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre CO <sub>2</sub> și oxizii metalelor în condiții standard și la temperatura de 1000 K	96
Tabelul 3.16	Influența temperaturii asupra intensității dezalcalinizării sticlei de geam cu CHClF <sub>2</sub> în câmp electric constant	96
Tabelul 3.17	Influența tratării buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 L cu SO <sub>2</sub> și CMI asupra proprietăților lor (t – 550°C)	98
Tabelul 3.18	Influența tratării buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 L cu RCF și CMI asupra proprietăților lor (t – 550 °C)	99
Tabelul 3.19	Dependența proprietăților fizico - chimice ale sticlei de geam de regimul de TTC cu reagenți gazoși în condiții de laborator, viteza de extracție a	100



<b>Numărul tabelului</b>	<b>Denumirea tabelului</b>	<b>Pagina</b>
	Na <sup>+</sup> și caracteristicile stratului dezalcalinizat	
Tabelul 3.20	Dependența proprietăților fizice și chimice ale sticlei de ambalaj decolorată de regimul de TTC cu reagenți gazoși în condiții de producere, viteza de extracție a Na <sup>+</sup> , compoziția și structura stratului dezalcalinizat	101
Tabelul 4.1	Stabilitatea la apă a buteliilor din sticlă transparent incoloră pentru suc cu capacitatea 0,5 L tratate cu RCF	110
Tabelul 4.2	Stabilitatea la apă a buteliilor din sticlă transparent incoloră pentru divin cu capacitatea 0,5 L tratate cu RCF	111
Tabelul 4.3	Stabilitatea la apă a buteliilor din sticlă transparent incoloră pentru vodcă cu capacitatea 0,2 L tratate cu RCF	112
Tabelul 4.4	Rezistența mecanică a borcanelor	116
Tabelul 4.5	Rezistența mecanică a borcanelor TTC cu reagenți gazoși	117
Tabelul 4.6	Influența TTM și TTC cu reagenți gazoși a buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 L asupra proprietăților lor	122

## LISTA FIGURILOR

Numărul figurii	Denumirea figurii	Pagina
Fig. 1.1	Schema de interacțiune a sticlei cu gaze	22
Fig. 2.1	Schema instalației de laborator pentru TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși	47
Fig. 2.2	Schema instalației pentru TTC a ambalajului din sticlă cu reagenți gazoși în condiții industriale	49
Fig. 2.3	Schema de structură a instalației pentru tratarea mostrelor din sticlă și a produselor industriale cu CMC	50
Fig. 2.4	Valorile MVIM în secțiune transversală ale inductorilor, mT (locul măsurării – distanță de 35 mm de la marginile inductorilor)	52
Fig. 2.5	Valorile MVIM în secțiune transversală ale inductorilor, mT (locul măsurării – mijlocul inductorilor)	52
Fig. 2.6	Valorile MVIM în secțiune longitudinală a inductorului nr.1 (locul măsurării – centrul secțiunii transversale)	53
Fig. 2.7	Valorile MVIM în secțiune longitudinală a inductorului nr.2 (locul măsurării – centrul secțiunii transversale)	53
Fig. 2.8	Dispozitiv pentru secționarea sticlei cu soluție de HF	57
Fig. 3.1	Difractogramele depunerii obținute prin tratarea sticlelor industriale cu $\text{CHClF}_2$	63
Fig. 3.2	Spectrul microanalizei electrono-sondale roentgenospectrală a depunerii obținute prin tratarea sticlei de ambalaj decolorată cu $\text{CHClF}_2$ (t - 600 °C, v - 0,67 mol, $\tau$ - 15 min)	64
Fig. 3.3	Derivatogramele prafului depunerii, obținut prin tratarea sticlei de geam cu $\text{CHClF}_2$ (t - 600 °C, v - 0,67 mol, $\tau$ - 15 min) (1) și NaCl cu calificativul „chimic pur” (2))	65
Fig. 3.4	Influența grosimii stratului dizolvat asupra vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă cu soluția HF. Durata unei decapări - 5 min.	67
Fig. 3.5	Influența grosimii stratului dizolvat asupra vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă cu soluția HF. Durata unei decapări - 20 min.	68
Fig. 3.6	Influența grosimii stratului dizolvat asupra vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă cu soluția HF. Durata unei decapări - 60 min.	68
Fig. 3.7	Influența grosimii stratului dizolvat cu soluția HF a sticlei de geam tratată cu $\text{CCl}_2\text{F}_2$ (1), $\text{SO}_2$ (2), amestec $\text{CCl}_2\text{F}_2$ și $\text{SO}_2$ în raportul de volum 1:1 (3) și fără tratare (4)	69
Fig. 3.8	Dependența concentrației relative a $\text{Na}^+ \text{C}/\text{C}_0$ a sticlei de geam tratată cu $\text{CCl}_2\text{F}_2$ (1), $\text{SO}_2$ (2), amestec $\text{CCl}_2\text{F}_2$ și $\text{SO}_2$ în raportul de volum 1:1 (3) și fără tratare(4) de grosimea stratului dizolvat	70
Fig. 3.9	Spectrele de reflectare în infraroșu ale mostrelor din sticlă netratată (1), după tratarea termică suplimentară (2) și tratate cu $\text{SO}_2$ (3), $\text{CCl}_2\text{F}_2$ (4), cu un amestec de $\text{SO}_2$ și $\text{CCl}_2\text{F}_2$ într-un raport de volum de 1:1 (5)	72
Fig. 3.10	Influența temperaturii asupra vitezei de extracție a $\text{Na}^+$ din sticla de iluminare roz tratată cu $\text{SO}_2$ (1), $\text{CHClF}_2$ (2), amestec din	83

Numărul figurii	Denumirea figurii	Pagina
	CHF <sub>2</sub> Cl și SO <sub>2</sub> în raport de volum 1:1 (3) și după tratarea termică repetată (4)	
Fig. 3.11	Dependența vitezei de extracție a Na <sup>+</sup> din sticlă de menaj transparentă decolorată TTC cu CHClF <sub>2</sub> (1) și SO <sub>2</sub> (2) de durata dezalcalinizării	84
Fig. 3.12	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre Na <sub>2</sub> O cu reagenți gazoși	86
Fig. 3.13	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre Na <sub>2</sub> O cu amestecuri de gaze	87
Fig. 3.14	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizilor metalelor alcaline și alcalino-pământoase cu HF	89
Fig. 3.15	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre SiO <sub>2</sub> cu HCl și HF	90
Fig. 3.16	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre Na <sub>2</sub> O și K <sub>2</sub> O cu HCl	91
Fig. 3.17	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizilor metalelor alcalino-pământoase cu HCl	91
Fig. 3.18	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizii metalelor alcaline cu SO <sub>2</sub>	92
Fig. 3.19	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizii metalelor cu SO <sub>2</sub> și O <sub>2</sub>	93
Fig. 3.20.	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizii metalelor cu SO <sub>3</sub>	94
Fig. 3.21	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre CO <sub>2</sub> cu oxizii metalelor alcaline	95
Fig. 3.22	Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre CO <sub>2</sub> cu oxizii metalelor bivalente	95
Fig. 3.23	Influența temperaturii asupra intensității dezalcalinizării sticlei de iluminare roz cu CHClF <sub>2</sub> în CMI	97
Fig. 3.24	Buteliile proaspăt fasonate la măsuțele de răcire a mașinii automat de tip IS 8-2, Fabrica de sticlă din Florești	103
Fig. 3.25	Locul de transportate a buteliilor proaspăt fasonate de la măsuțele de răcire în cuptorul de recoacere, Fabrica de sticlă din Florești	104
Fig. 4.1	Schema bloc a factorilor care influențează stabilitatea la apă a sticlelor industriale	113
Fig. 4.2	Grupele și subgrupele de factori a blocului 1. Parametrii și proprietățile sticlelor industriale	115
Fig. 4.3	Spectrele de reflecție în infraroșu ale mostrelor din sticlă de geam netratată (1), tratată cu CHClF <sub>2</sub> cu procesul dezalcalinizării (2), tratată cu CHClF <sub>2</sub> fără procesul dezalcalinizării (3)	119
Fig. 4.4	Dependența vitezei dizolvării cu soluția HF a sticlei de geam, tratată cu CHClF <sub>2</sub> tratată cu procesul dezalcalinizării (1), tratată cu CHClF <sub>2</sub> fără procesul dezalcalinizării (2) și netratată (3)	120
Fig. A.3.1	Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic INVENTICA, 2017 și obținerea medaliei de aur	160
Fig. A.3.2	Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic INVENTICA, 2018 și obținerea medaliei de aur	161

<b>Numărul figurii</b>	<b>Denumirea figurii</b>	<b>Pagina</b>
Fig. A.3.3	Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic INVENTICA, 2019 și obținerea a 2 medalii de aur	162
Fig. A.3.4	Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic INFOINVENT, 2021 și obținerea medaliei de argint	163
Fig. A.3.5	Brevet de invenție de scurtă durată obținut în cadrul proiectului instituțional de cercetare „Cercetarea compoziției, structurii și proprietăților straturilor superficiale ale sticlelor industriale și de model anorganice, tratate termochimic cu reagenți ce conțin fluorură”, AGEPI, Chișinău	164
Fig. A.3.6	Brevet de invenție de scurtă durată obținut în cadrul proiectului instituțional de cercetare „Cercetarea compoziției, structurii și proprietăților straturilor superficiale ale sticlelor industriale și de model anorganice, tratate termochimic cu reagenți ce conțin fluorură”, AGEPI, Chișinău	165
Fig. A.3.7	Participarea în cadrul Conferinței științifice cu participare internațională „Tradiție și inovare în cercetarea științifică”, Republica Moldova, 2023	166
Fig. A.3.8	Participarea în cadrul Conferinței științifice cu participare internațională „Tradiție și inovare în cercetarea științifică”, Republica Moldova, 2017	166
Fig. A.3.9	Participarea în cadrul Conferinței științifice cu participare internațională „Tradiție și inovare în cercetarea științifică”, Republica Moldova, 2019	167
Fig. A.3.10	Participarea în cadrul Colocviului științific „Orientări actuale în cercetarea doctorală”, Republica Moldova, 2016	167
Fig. A.3.11	Participarea în cadrul Colocviului științific „Orientări actuale în cercetarea doctorală”, Republica Moldova, 2018	168
Fig. A.3.12	Participarea în cadrul Conferinței științifice internaționale „Relevanța și calitatea formării universitare: competențe pentru prezent și viitor”, Republica Moldova, 2020	168
Fig. A.3.13	Diplomă de grațitudine „Noaptea cercetătorului”, Republica Moldova, 2023	169

## LISTA ABREVIERILOR ȘI SIMBOLURILOR

- AS – analiza de sistem
- ATR-FTIR – attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy
- ATR-IR – attenuated total reflection infrared spectroscopy
- CEM – câmp electromagnetic
- CMC – câmp magnetic constant
- CMI – câmp magnetic în impuls
- CMV – câmp magnetic variabil
- EPMA – electron probe microanalysis
- EXAFS – extended X-ray absorption fine structure
- ÎSC – încovoiere cu simetrie centrală
- MVIM – modulul vectorului inducției magnetice
- $v$  – cantitatea de substanță, mol
- RCF – reagenți ce conțin fluorură
- RECP – rezistența la efort de compresiune pe direcția perpendiculară a pereților corpului
- RECV – rezistența la efort de compresiune pe direcția axei verticale
- RPIH – rezistența la presiunea interioară hidrostatică
- SEM – scanning electron microscopy
- SIMS – secondary ion mass spectrometry
- SIR – spectroscopie în infraroșu
- SR-IR – specular reflection infrared spectroscopy
- SSS – stratul superficial al sticlei
- T – temperatura absolută, K
- t – temperatura, °C
- $\tau$  – timpul
- TTC – tratare termochimică
- TTM – tratare termomagnetică
- USARB – Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți
- XPS – X-ray photoelectron spectroscopy
- XRD – X-ray diffraction

## INTRODUCERE

### Actualitatea și importanța temei abordate

Produsele din sticlă anorganică se utilizează în toate domeniile de activitate ale omului, cum ar fi: construcții, transport, ambalaj, optică, medicină, veselă, tehnică etc. Sticlele anorganice au proprietăți optice unice. Doar sticla poate fi obținută transparentă în diferite domenii ale spectrului radiațiilor electromagnetice (vizibil, ultraviolet, infraroșu ș. a.). La necesitate, sticla ușor se colorează în orice culoare și nuanță. Sticlele industriale sunt materiale igienice, ușor de spălat, care suportă sterilizarea, nu transmit și nu modifică gustul produselor alimentare, sunt reciclabile și nu poluează mediul, sunt rigide, impermeabile, pot fi realizate în forme variate etc [36, 96, 164, 195, 206, 209].

Dezavantajele principale ale produselor din sticlă sunt: rezistența mecanică și stabilitatea termică joasă, în unele cazuri stabilitatea chimică este scăzută. Din cauza acestor dezavantaje au fost elaborate diverse metode de îmbunătățire al proprietăților de exploatare a produselor din sticlă [164, 186, 195, 207].

Metodele de îmbunătățire a proprietăților fizico-chimice ale sticlelor anorganice, convențional, pot fi divizate în două direcții [40, 172, 184, 186, 195, 199, 207]. Prima direcție caracterizează crearea unor tensiuni de compresiune în SSS prin metode fizice și chimice. În practică, se folosește cel mai des călirea fizică care constă în încălzirea sticlei industrială până la temperatura de 600-700 °C și răcirea rapidă uniformă a suprafeței ei în mediul gazos, lichid și în topitură. În rezultatul călirii rezistența mecanică a sticlei crește de 3-5 ori [186, 199]. Dezavantajul călirii constă în înrăutățirea stabilității chimice a sticlei. Utilizarea călirii este limitată de necesitatea tehnologiei suplimentare de fabricare a sticlei cu noi operații și imposibilitatea de călire a produselor din sticlă de formă complicată (ambalaj, produse pentru menaj etc). Până în prezent, călirea sticlei a fost folosită pentru construcții, transport etc.

Crearea tensiunilor de compresiune în SSS este posibilă prin metode chimice. În anii 60 ai secolului trecut a fost elaborată metoda schimbului ionic [186]. Mecanismul metodei date constă în crearea unor tensiuni de compresiune în SSS alcalino-silicatic datorită înlocuirii prin difuzie a cationilor metalelor alcaline ai acestui strat cu cationi de alte dimensiuni, care au migrat din topitură sau faza solidă a sărurilor metalelor mono- și bivalente. În funcție de temperatura și compoziția sticlei și a topiturii, schimbul ionic este de două tipuri: la temperatură înaltă și joasă [34, 52, 54, 55, 92, 186, 195]. Cu ajutorul schimbului ionic la temperatură înaltă rezistența mecanică a sticlei crește de 2-3 ori. Schimbul ionic la temperatură joasă este mai puțin eficient

decât schimbul ionic la temperatură înaltă, dar este mai avansat din punct de vedere tehnologic [52, 195].

Principalele avantaje ale metodei de schimb ionic sunt posibilitatea de sporire a rezistenței mecanice la produsele din sticlă cu configurație complicată, concomitent în același timp crește stabilitatea termică și microduritatea, precum și grosimea semnificativă a stratului modificat până la 10-15  $\mu\text{m}$ . Dar această metodă nu a fost utilizată pe scară largă pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale produselor din sticlă fabricate în masă, din cauza duratei lungi de timp, complexitatea echipamentului utilizat, necesitatea de a spăla sticla după prelucrare etc. Stabilitatea chimică a sticlei după schimbul ionic se înrăutățește [17,53, 63, 92, 98, 99, 160, 165, 186, 195, 207].

A doua direcție include metode prin care compoziția și structura straturilor de suprafață ale sticlei sunt modificate și efectul defectelor este eliminat sau micșorat [55, 184, 186]. Stratul defect complet se dizolvă prin decaparea sticlei în soluție de HF, în urma căreia rezistența mecanică crește de mai multe ori [184, 186]. Implementarea acestei metode nu este posibilă, deoarece o suprafață fără defecte foarte ușor se deteriorează, chiar și prin contactul cu aerul, cu reducerea esențială a rezistenței mecanice la produsele din sticlă [186, 195].

Pentru îmbunătățirea proprietăților de exploatare ale produselor industriale din sticlă un mare interes prezintă metodele de aplicare a acoperirilor de protecție [37, 96, 207, 211]. Sticla proaspăt fasonată are o rezistență mecanică înaltă, care scade brusc atunci când produsele din sticlă intră în contact cu solidele și aerul. Pentru a proteja suprafața produselor din sticlă de la deteriorare, se aplică diferite tipuri de acoperiri: anorganice, organice, oxido-metalice, silicoorganice. Adesea, sunt utilizate simultan două tipuri de acoperiri.

Efectul de sporire a rezistenței mecanice al compușilor de protecție este următorul [37, 96, 211]:

1. Acoperirea reduce concentrația tensiunilor care apar sub influența forțelor mecanice, adică are rol de protector.
2. Suprafața produselor din sticlă cu acoperire este protejată de apariția microfisurilor.
3. Acoperirea interacționează cu SSS și își schimbă structura și compoziția lui și în rezultat crește rezistența mecanică ale produselor din sticlă.
4. Protejarea suprafeței de sticlă cu acoperiri îi sporește proprietățile hidrofobe, ca urmare se reduce contactul cu mediul și în primul rând cu aerul umed.

Principalele dezavantaje la majoritatea metodelor de acoperire sunt: toxicitatea, poluarea mediului, distrugerea ușoară, stabilitatea chimică a suprafeței interioară a ambalajului nu se schimbă etc.

Modificarea structurii sticlei și îmbunătățirea proprietăților mecanice și a stabilității termice a fost atinsă cu ajutorul CEM (constant, alternativ și în impuls) [38, 39, 171, 179, 215, 217]. Cu ajutorul TTM crește rezistența mecanică a sticlei cu 20-30 %, microduritatea și stabilitatea termică cu 10-20 %, iar stabilitatea chimică nu se schimbă.

Fiecare metodă asigură, separat, îmbunătățirea proprietăților mecanice sau a stabilității chimice a sticlei. Până în prezent, problema îmbunătățirii proprietăților fizice-chimice a produselor din sticlă nu este rezolvată [40, 164, 207].

Stabilitatea chimică, proprietățile mecanice și stabilitatea termică depinde de compoziția chimică și starea suprafeței sticlei [1-3, 19, 33, 35, 41, 47, 49, 66, 69-71, 74, 77-81, 83, 91, 100-102, 107, 109, 111, 112, 161, 169, 178, 190, 201].

Sub influența factorilor externi, proprietățile fizico-chimice ale sticlei (rezistența mecanică, duritatea, stabilitatea la apă, stabilitatea chimică etc) se înrăutățesc [216].

Prima metodă care a fost aplicată pentru îmbunătățirea stabilității chimice, rezistenței mecanice și stabilității termice a sticlei a fost TTC cu gaze acide [216]. Dezalcalinizarea cu gazele acide se folosește în producerea sticlei de geam și a ambalajului pentru îmbunătățirea proprietăților de exploatare a produselor. În cazul dat nu se modifică tehnologia de fabricare a produselor din sticlă și nu sunt necesare investiții mari pentru implementare. Neajunsul principal al metodei de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu gaze acide constă în formarea stratului dezalcalinizat foarte mic, până la 1  $\mu\text{m}$ . În timpul exploatării stratul dezalcalinizat se deteriorează și efectul de îmbunătățire a proprietăților fizico-chimice ale produselor din sticlă scade [216].

În unele cazuri fabricile de sticlă nu asigură stabilitatea la apă necesară a buteliilor din sticlă. Pe cale tradițională îmbunătățirea stabilității chimice a produselor se efectuează prin modificarea compoziției sticlei, ceea ce nu este avantajos din punct de vedere tehnologic și economic. Modificarea dirijată a suprafeței sticlei permite obținerea produselor cu proprietăți necesare.

Metoda TTC cu RCF este cea mai favorabilă pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice, dar mecanismul dezalcalinizării nu este studiat suficient de bine. Mai mult, lipsesc publicații consacrate reacției de substituție pe suprafața sticlei a grupelor  $\text{OH}^-$  și a părții celor mai reactive a anionilor punților de oxigen (aproximativ 3-5 % din toată cantitatea oxigenului a sticlei) cu anionii de fluor. Acest lucru se explică prin faptul că este o problemă mare în determinarea regimului optim de TTC cu RCF pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlei fără procesul dezalcalinizării.

**Scopul lucrării** constă în cercetarea interacțiunii sticlelor anorganice cu reagenți gazoși ce conțin fluorură.



**Obiectivele principale** sunt următoarele:

1. Identificarea produșilor reacției dintre sticlele anorganice și reagenți gazoși.
2. Analiza compoziției și structurii SSS industriale TTC cu RCF.
3. Intensificarea procesului de dezalcalinizare ale sticlelor industriale tratate cu reagenți gazoși.
4. Determinarea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale TTC cu RCF.
5. Stabilirea regimurilor optime pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice a sticlelor industriale TTC cu RCF.

**Noutatea și originalitatea științifică:**

1. Au fost elaborate criteriile pentru evaluarea intensității de dezalcalinizare al sticlelor anorganice cu reagenți gazoși.
2. Cu aplicarea principiilor termodinamicii chimice au fost identificați reagenți gazoși noi și s-a stabilit compoziția chimică a sticlelor industriale și de model anorganice în scopul intensificării procesului de dezalcalinizare.
3. Au fost stabilite criteriile pentru depistarea procesului TTC a mostrelor din sticlă industrială cu RCF fără procesul dezalcalinizării.
4. A fost stabilită dependența proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale de regimul de TTC cu reagenți gazoși, viteza de extracție a  $Me^+$ , compoziția și structura stratului dezalcalinizat.
5. Au fost elaborate criteriile pentru aprecierea calității de modificare a compoziției și SSS ale sticlelor industriale cu RCF cu și fără procesul dezalcalinizării.

**Ipoteza de cercetare** constă în intensificarea procesului de dezalcalinizare al sticlelor silicatică tratate cu reagenți gazoși ce este favorabil pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale produselor industriale.

**Semnificația teoretică** a lucrării constă în fundamentarea cunoștințelor în domeniul chimiei fizice a SSS silicatică cu privire la compoziția, structura și omogenitatea lor. A fost precizat mecanismul de formare a stratului modificat al sticlelor silicatică TTC cu RCF sub influența factorilor externi. Au fost determinați factorii principali ce duc la îmbunătățirea rezistenței chimice, rezistenței mecanice, microdurității și a stabilității termice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF cu procesul dezalcalinizării. Au fost stabilite asemănări și deosebiri pentru procesele de dezalcalinizare ale sticlelor silicatică cu gazele acide, apa, soluții apoase, acizi, aerul umed și plasma descărcărilor electrice.

**Valoarea aplicativă a lucrării:**

Au fost determinați factorii care influențează modificarea compoziției și SSS ale sticlelor industriale TTC cu RCF fără procesul dezalcalinizării.

Cu ajutorul metodei secționării cu soluția HF a fost determinat că în rezultatul interacțiunii sticlelor industriale cu RCF se formează un strat dezalcalinizat cu grosimea de până la 1 μm și cu un grad de dezalcalinizare de până la 85 %.

Metoda TTC cu RCF este cea mai eficientă pentru sporirea esențială a stabilității la apă și acizi a sticlelor industriale, precum și pentru creșterea rezistenței mecanice cu 20-30 %, microdurității și stabilității termice 5-10 %.

Au fost elaborate regimurile optime pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale ambalajului, TTC cu RCF și cluorură cu și fără procesul dezalcalinizării în condiții de producere: temperatura - de la 550 până la 650 °C, durata - de la 1 s până la 5 s, partea de volum a reagentului la un produs – aproximativ de la 0,1 până la 0,5 %.

La buteliile TTC cu RCF fără procesul dezalcalinizării stabilitatea la apă, după cinci ani de păstrare în depozit, practic nu s-a înrăutățit. În același timp, la buteliile netratate și păstrare în depozit, stabilitatea la apă s-a înrăutățit considerabil, ceea ce nu corespunde cerințelor standardului.

În baza experimentelor efectuate la Fabrica de sticlă din Florești au fost elaborate procedeele pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF cu și fără procesul dezalcalinizării susținute de două brevete de invenție (Anexa 1 și Anexa 2).

Metodele de cercetare elaborate în laboratorul științific Chimie fizică și ecologică al USARB se utilizează în procesul de studii. La realizarea lucrărilor de laborator este obligatoriu aplicarea AS pentru aprecierea factorilor care influențează rezultatul experimentului.

#### **Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese**

La elaborarea tezei de doctor a fost utilizat un complex de metode experimentale, analitice, euristice, statistice etc. Principalele metode – spectroscopia în infraroșu, microscopia electronică, difractometria, derivatometria, fotometria cu flacără, metoda secționării cu soluție de HF (elaborată în laboratorul de Chimie fizică și ecologică a USARB) etc. Pentru planificarea experimentului, elaborarea și perfectarea metodelor au fost aplicată analiza de sistem.

Pentru identificarea compoziției a produșilor de reacție ai sticlei cu reagenți gazoși au fost utilizați: difractometrul ДРОН-3,0 la radiația Cu Kα, derivatograful OD-102, microscopul electronic ЭММА-2, microanalizatorul electrono-sondal roentgenospectral MAR și fotometrele cu flacără. Pentru cercetarea compoziției și structurii SSS a fost aplicat spectrofotometrul în infraroșu UR-20.

**Elementele originale:** stabilirea legăturii dintre grosimea și gradul de dezalcalinizare a SSS și proprietățile sticlei; pentru experimente au fost utilizate sticle industriale cu diferită destinație (de ambalaj, de geam, de iluminat ș.a.), precum și sticle de model din diferite sisteme. Cercetarea are caracter interdisciplinar, deoarece se utilizează experimente legate cu aplicarea câmpurilor electromagnetice, determinarea diferitor proprietăți ale sticlei în condiții industriale și de laborator etc.

### **Aprobarea rezultatelor științifice**

Rezultatele științifice obținute au fost raportate și discutate la următoarele conferințe naționale și internaționale, saloane de invenții: Conferința Științifică Națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare” (Chișinău, Republica Moldova. 2014, 2015, 2018, 2023); Conferința Științifică Internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației” (Cahul, Republica Moldova. 2014, 2019, 2022); Міжнародної науково-практичної конференції „Хімічна та екологічна освіта: стан и перспективи розвитку” (Вінниця, Україна. 2015, 2017, 2020); 7 международная конференция „Стеклопрогресс – XXI” (Саратов, Россия. 2014, 2016, 2018); Міжнародної науково-практичної конференції “Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика” (Вінниця, Україна. 2018); 4th, 6th and 7th International scientific - practical conference ”Structural relaxation in solids” (Вінниця, Україна. 2015, 2018, 2021); Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю „Хімічна наука та освіта в контексті сучасних інтеграційних процесів” (Київ, Україна. 2020) Conferința științifică a studenților și masteranzilor “Experiența de cercetare-componentă indispensabilă a formării de specialitate” (Bălți, Republica Moldova. 2010, 2011); Colocviu științific al doctoranzilor „Orientări actuale în cercetarea doctorală” (Bălți, Republica Moldova. 2017, 2018); Conferința științifică națională „Inovația: factor al dezvoltării social-economice” (Cahul, Republica Moldova. 2022); Conferința națională cu participare internațională „Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective” (Bălți, Republica Moldova. 2015, 2019, 2020); III Всеукраїнська науково-технічна конференція „Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів” (Львів, Україна. 2016); Международной Конференции „Стекло: наука и практика”. (Санкт – Петербург. 2017, 2021); 12<sup>th</sup> and 13<sup>th</sup> Conference on the science and engineering of oxide materials. CONSILOX (Sinaia, Romania. 2016, 2021); 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermo-analytical Techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern problems of surface chemistry (Kyiv, Ukraine. 2014); The 8<sup>th</sup>, 9<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup> International Conference on Modern Manufacturing Technologies in Industrial Engineering (Iași, Romania. 2020, 2021, 2023); The 9<sup>th</sup> International

Conference on Microelectronics and Computer Science and The 8th Conference of Physicists of Moldova” (Chişinău, Republica Moldova. 2017); The International Conference dedicated to the 55<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Chişinău, Moldova. 2014); 7<sup>th</sup>, 8<sup>th</sup> and 9<sup>th</sup> International Conference on materials science and condensed matter physics (Chişinău, Republica Moldova. 2014, 2016, 2018); International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry” (Chişinău, Republica Moldova. 2019); Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT 2021. Ediția a XVII-a (Chişinău, Republica Moldova, 2021); International Exhibition of Research, Innovation and Technological Transfer „Inventica” (Iași, Romania. 2015, 2017, 2018, 2019, 2020).

**Rezultatele științifice** prezentate la expozițiile naționale și internaționale au fost apreciate cu 4 medalii de aur și 2 medalii de argint.

**Implementarea rezultatelor științifice.** Au fost efectuate experimente la Fabrica de sticlă din Florești și elaborate procedee pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF cu și fără procesul dezcalcinizării susținute de două brevete de invenție:

1. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Procedeu de tratare a produselor cave din sticlă. Brevet de invenție al Republicii Moldova 1542 (13) Y, C03C 23/00. Universitatea de Stat „A. Russo” din Bălți. Nr. depozit s2019 0137. Data deposit 27.12.2019. In: BOPI. 2021, nr. 6, p. 60.

2. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Procedeu de tratare a produselor din sticlă. Brevet de invenție al Republicii Moldova 1543 (13) Y, C03C 23/00. Universitatea de Stat „A. Russo” din Bălți. Nr. depozit S20190136. Data deposit 27.12.2019. In: BOPI. 2021, nr. 6, p. 59.

**Publicații la tema tezei:** Rezultatele principale, obținute pe parcursul efectuării cercetărilor științifice asupra tezei de doctorat, au fost publicate în 59 lucrări științifice: 1 capitol în monografie colectivă, 31 articole (dintre care 3 articole în reviste internaționale cu factor de impact) și 28 rezumate la conferințele științifice naționale și internaționale.

### **Sumarul capitolelor tezei**

Lucrarea conține adnotarea scrisă în 3 limbi (română, rusă și engleză), lista tabelor, lista figurilor, lista abrevierilor, introducere, patru capitole, concluzii și recomandări, bibliografie, anexe, declarația privind asumarea răspunderii și CV-ul autorului. Conținutul tezei constituie 121 pagini de text principal completat cu 31 tabele, 52 figuri și 3 anexe.

În *Introducere* sunt descrise actualitatea și importanța temei abordate, este formulat scopul și obiectivele tezei, este descrisă noutatea și originalitatea științifică, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, aprobarea rezultatelor, sinteza metodologiei de cercetare și sumarul capitolelor.

În *Capitolul 1* este scoasă în relief interacțiunea chimică a sticlelor anorganice cu reagenți gazoși. De asemenea, sunt relatate studiile privind dezalcalinizarea sticlei anorganice și modificarea compoziției și a structurii suprafeței ale sticlelor anorganice cu reagenți gazoși ce conțin fluorură.

În *Capitolul 2* este expusă metodologia și obiectele de cercetare pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse, după cum urmează: compoziția chimică a sticlelor industriale, caracterizarea reagenților gazoși, descrierea aparatelor și reactivilor, caracterizarea metodologiei a analizei termodinamice, metodelor de tratare termochimică a sticlei cu reagenți, metodelor de tratare termomagnetică a sticlei, de determinare a proprietăților fizico-chimice ale sticlelor și a produselor din sticlă și metodele de analiză a SSS industriale. Tot în acest capitol este descrisă metoda de prelucrare matematică a datelor experimentale.

*Capitolul 3* descrie natura dezalcalinizării sticlelor anorganice cu RCF. De asemena sunt prezentate rezultatele ce se referă la îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale produselor din sticlă anorganică TTC cu RCF, fiind descris și mecanismul de dezalcalinizare a lor. Sunt identificate criteriile și metode de intensificare a procesului de dezalcalinizare ale sticlelor industriale cu RCF prin aplicarea corectă a regimurilor optime de tratare. Tot în acest capitol este descris avantajele și dezavantajele utilizării TTC a produselor din sticlă cu RCF.

*Capitolul 4* descrie studiul modificării compoziției și a SSS cu RCF fără procesul dezalcalinizării. Tot în acest capitol se descrie mecanismul de modificare a SSS cu RCF și proprietățile fizico-chimice ale sticlelor industriale modificate cu RCF. Sunt prezentate rezultate ce descriu compoziția și structura SSS ale sticlelor industriale modificate cu RCF fără procesul dezalcalinizării. Au fost analizați factorii din poziția AS care influențează asupra modificării compoziției și a SSS cu RCF.

În compartimentul *Concluzii generale și recomandări* sunt expuse principalele concluzii și recomandări în baza rezultatelor obținute în teză și posibilitatea implementării lor în practică.

Rezultatele au fost obținute în cadrul proiectului instituțional 15.817.02.30F „Cercetarea compoziției, structurii și proprietăților straturilor superficiale ale sticlelor industriale și de model anorganice, tratate termochimic cu reagenți ce conțin fluorură”.

# 1. INTERACȚIUNEA CHIMICĂ A STICLELOR ANORGANICE CU REAGENȚI GAZOȘI

## 1.1. Dezalcalinizarea sticlelor anorganice cu reagenți gazoși

Sticla în procesul de fabricare, transportare și exploatare este în contact permanent cu mediul ambiant, care influențează asupra proprietăților ei [162], de aceea studiul interacțiunii sticlei cu diferite gaze are o mare importanță științifică.

La contactul sticlei cu așa gaze ca azotul, oxigenul, gazele inerte ș.a. are loc interacțiunea fizică – adsorbția, ce nu influențează asupra proprietăților de exploatare a sticlei. Însă la acționarea gazelor ca: dioxizii de sulf și carbon, oxizii de azot etc și a vaporilor de apă asupra sticlei, se observă reacții chimice, care esențial influențează asupra compoziției și a structurii SSS, deci și asupra proprietăților sticlei. Prin urmare, știind natura interacțiunii suprafeței sticlei cu reagenții gazoși, se poate nu doar de evitat înrăutățirea proprietăților sticlei, dar și de folosit aceste interacțiuni pentru îmbunătățirea lor [216].

Interacțiunea sticlei cu gaze include în sine o gamă largă de fenomene fizice și chimice. V. Șaragov a propus schema interacțiunii sticlei cu gaze care este reprezentată în fig. 1.1, fără concretizarea compoziției și structurii sticlei, condițiile în care se află sticla și natura reagentului gazos.

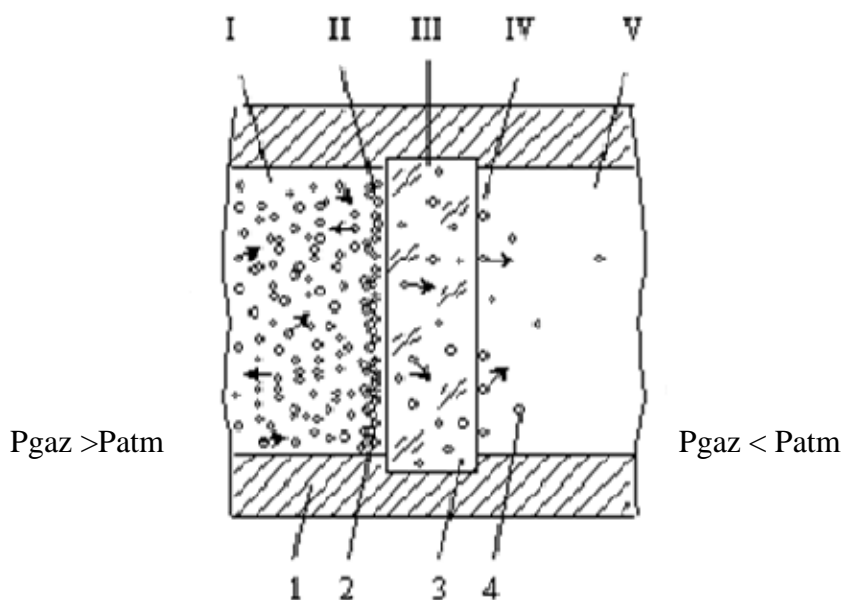


Fig. 1.1. Schema de interacțiune a sticlei cu gaze [216]

1 – vasul; 2 – produsele interacțiunii chimice a sticlei cu gaze; 3 – sticlă;  
4 – molecula de gaz

Autorul [216] explică că în zona I, gazele nu intră în contact cu sticla și nu există o interacțiune între ele. În zona II moleculele de gaz contactează cu sticla și în rezultat au loc diferite fenomene. Dacă gazele și sticla sunt indiferente una față de cealaltă, atunci moleculele de gaz, după ce se ciocnesc de suprafața sticlei, revin înapoi în mediul gazos (zona I). Însă, atunci când forțele care apar între moleculele de gaz și sticlă depășesc forțele de respingere, moleculele de gaz sunt reținute pe suprafața mostrei de sticlă (zona II), adică are loc adsorbția.

În timpul adsorbției fizice, individualitatea chimică a moleculelor de gaz se păstrează și ele sunt capabile să se desprindă de pe suprafața sticlei și să treacă înapoi în mediul gazos. În cazul interacțiunii moleculelor de gaz cu suprafața sticlei, care este însoțită cu formarea unor legături chimice, apare adsorbție chimică care duce la pierderea individualității chimice a moleculelor de gaz [216].

În zona II, moleculele de gaz pot reacționa chimic cu componentele de pe suprafața sticlei cu formarea noilor compuși. În urma acestei reacții chimice se modifică compoziția și structura SSS și se formează o nouă fază de volum la trecerea dintre interfața solid - gaz. Un semn distinctiv al interacțiunii chimice a sticlei cu un gaz este reacția în stratul superficial al sticlei, nu la suprafață, așa cum este cazul adsorbției chimice [216].

Pătrunderea moleculelor de gaz în sticlă (zona III) este însoțită de dizolvarea sau difuzia acestora. Moleculele de gaz, care pătrund prin sticlă, sunt desorbite de la suprafața acesteia (zona IV) în spațiul camerei (zona V). Descrierea de mai sus a proceselor de interacțiune a sticlei cu gazele este, într-o anumită măsură convențională, deoarece, în primul rând, nu există granițe reale între fenomenele separate și, în al doilea rând, unele procese sunt însoțite de altele (de exemplu, interacțiunea chimică întotdeauna începe cu adsorbția fizică). În plus, două sau mai multe procese pot avea loc simultan.

Interacțiunea chimică se divizează în două tipuri [216]. În primul caz, reacția chimică a gazului cu sticla are loc datorită proceselor de schimb ionic. Această interacțiune chimică include dezalcalinizarea sticlei cu substanțe gazoase și aburi de diferită natură. În al doilea caz, faza de volum se formează ca urmare a reducerii ionilor de sticlă cu gaze, de exemplu, în timpul tratării sticlelor silicatică care conțin plumb cu hidrogen [196].

Producătorii de sticlă cunoșteau din cele mai străvechi timpuri, că recoacerea sticlei în atmosfera gazelor de ardere influențează favorabil la îmbunătățirea proprietăților sticlei: stabilitatea la apă și soluțiile acesteia, rezistența mecanică, luciul etc [12].

Primele cercetări științifice dedicate interacțiunii sticlei cu gaze acide au apărut în anii 20-30 ai secolului trecut [216]. Majoritatea cercetărilor în domeniul dat se referă la cercetarea interacțiunii sticlelor industriale cu oxizii de sulf și carbon. Experimentele au arătat, că după

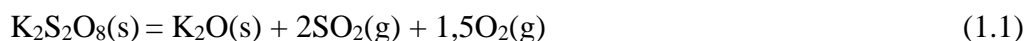
recoacere în atmosfera gazelor de ardere a sticlei de geam [12] și buteliilor [94] la suprafața lor se formează depunere care conține  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Din acest fapt rezultă, că  $\text{SO}_2$ , care se află în gazele de ardere, dezalcalinizează sticlele industriale.

În numeroase cercetări promovate cu sticlele industriale de diferite destinații, la TTC cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  a fost stabilită formarea depunerii care conține  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și un conținut neînsemnat de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [82, 95, 103-106, 108, 118, 119, 132, 216, 239].

Rezultate interesante au fost obținute la TTC cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  a sticlelor sintetizate de model binate și ternare. În lucrarea [82] sticlele tricomponente din sistemul  $\text{Na}_2\text{O-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , unde  $\text{R}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ , au fost tratate cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  la temperatura  $650^\circ\text{C}$  a fost depistat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  în depuneri pentru toate sticlele sintetizate.

Interacțiunea sticlelor din sistemul  $\text{Na}_2\text{O-BaO-SiO}_2$  cu  $\text{SO}_2$  a fost însoțită cu formarea depunerii, care deasemenea conține  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , iar în depunerile obținute după dezalcalinizarea sticlelor din sistemul  $\text{Na}_2\text{O-SrO-SiO}_2$  cu  $\text{SO}_2$  au fost depistate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și  $\text{SrSO}_4$  [239].

În unele cercetări, pentru dezalcalinizarea sticlelor a fost folosit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , care în condiții obișnuite este o substanță solidă [104]. În timpul TTC,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  se descompun formând  $\text{SO}_2$  și  $\text{O}_2$  [104]:

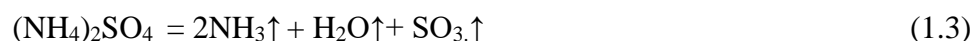


Gazele  $\text{SO}_2$  și  $\text{O}_2$  reacționează formând  $\text{SO}_3$ :



Sticlele silicice au fost TTC cu  $\text{SO}_3$  în intervalul de temperaturi  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ . Producția reacției conțin nu doar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dar și  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ .

În calitate de reagent a mai fost utilizat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pentru TTC a ambalajului din sticlă [216]. La temperatura mai mare de  $500^\circ\text{C}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se descompune, formând substanțe:



În rezultatul dezalcanizării sticlei cu  $\text{SO}_3$ , în depunere, se identifică  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Pentru dezalcalinizarea sticlelor anorganice au fost utilizați și alți reagenți gazoși:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$  etc, precum și amestecuri de reagenți [15, 116, 167, 216]. Sticlele industriale reacționează cu  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  și  $\text{CCl}_4$ , formând  $\text{NaCl}$  și  $\text{KCl}$  [216]. În lucrare [116] a fost TTC sticla din sistemul  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  cu  $\text{HCl}$ . Dezalcalinizarea a fost însoțită cu formarea cristalelor de  $\text{NaCl}$ . După dezalcalinizarea sticlelor industriale cu  $\text{HBr}$  în depunere au fost depistați  $\text{NaBr}$  și  $\text{KBr}$  [216].

Compoziția chimică a produșilor reacției dintre sticlele industriale și de model sintetizate și gazele acide demonstrează, că din mostre se extrag cationii metalelor alcaline, însă pentru unele sticle are loc extracția și a cationilor metalelor alcalino-pământoase. Compoziția



depunerilor dezalcalinizate în mare măsură depinde de compoziția chimică a sticlei și de natura reagentului gazos.

Influența diferitor factori asupra procesul de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu gazele acide a fost demonstrată în mai multe cercetări.

Boow J. și Turner W. E. S. în experimentele de laborator, au stabilit că temperatura influențează pozitiv asupra formării masei de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  la suprafața sticlei de geam [12]. În cercetările efectuate temperatura a variat de la 400 la 580 °C, durata TTC a fost de două ore. Depunerile de pe suprafața sticlei, după experiment au fost spălate cu apă. A fost demonstrat faptul că, odată cu ridicarea temperaturii TTC de la 400 la 580 °C masa a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  după tratare s-a mărit de la 1,5 la 3,5 mg/dm<sup>2</sup>, adică are loc dezalcalinizarea mai intensivă de 2,3 ori.

În diferite cercetări a fost stabilit că factorul principal care influențează asupra procesului de dezalcalinizare a sticlelor anorganice este temperatura [15, 45, 82, 94, 95, 103-106, 108, 116, 118, 119, 167, 216].

Cel mai complicat și cel mai puțin studiat este factorul de influență a fiecărui component al sticlei asupra procesul de dezalcalinizare cu gazele acide. Determinarea influenței a fiecărui component aparte asupra procesul de dezalcalinizare este posibilă doar pentru sticlele din doi sau trei componenți.

În lucrarea [82] sticlele din sistemul  $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , unde  $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ , au fost tratate cu  $\text{SO}_3$ , s-a constatat, că introducerea în componența sticlei a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  duce la mărirea cantității de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și a grosimii stratului dezalcalinizat. Rezultatele experimentului au arătat că mărirea cantității de substanță de  $\text{B}_2\text{O}_3$  în sticla din sistemul  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  este însoțită de micșorarea masei de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  în depunere.

De asemenea, a fost cercetată interacțiunea sticlelor din sistemele  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  și  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$  cu  $\text{SO}_2$  [239]. Conținutul  $\text{Na}_2\text{O}$  în componența sticlei a fost neschimbat, iar în loc de  $\text{SiO}_2$  s-a introdus 5,0, 10,0, 15,0 și 20 mol % de BaO sau SrO. Autorii au determinat că, cationii de  $\text{Na}^+$  mai intensiv se extrag din sticla cu  $\text{SO}_2$  la creșterea conținutului de SrO și BaO de la 5,0 la 20 mol %.

Bazându-ne pe rezultatele prezentate se poate concluziona că, compoziția sticlei are o influența mare asupra procesului de interacțiune cu gazele acide.

Astfel, au fost stabilite următoarele legități în ceea ce privește dezalcalinizarea sticlelor anorganice cu gazele acide:

1. Dezalcalinizarea sticlelor de model al sistemului ( $\text{Me}_2\text{O}-\text{M}_x\text{O}_y-\text{SiO}_2$ ) cu gazele acide se mărește din contul de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SrO, BaO și CaO, însă este micșorată de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

2. Cu cât compoziția sticlei conține un număr mai mare de componenți, cu atât este mai slabă dezalcalinizarea cu gazele acide.

Intensificarea interacțiunii gazelor acide cu sticla depinde de natura reagentului. În cercetările sus prezentate pentru dezalcalinizarea sticlelor anorganice, au fost utilizați reagenți gazoși:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Sunt cunoscuți și alți reagenți, care se utilizează pentru TTC [216]. A determina care reagent este mai efectiv pentru dezalcalinizarea sticlelor anorganice în baza datelor din literatură nu este posibil, deoarece au fost utilizate sticle cu diferite compoziții și regimuri de TTC etc.

O influență mare asupra procesului de dezalcalinizare a sticlei cu gaze acide o are durata tratării. Cercetătorii [116] au constatat că, cantitatea de  $\text{NaCl}$  depusă pe suprafața sticlei TTC cu  $\text{HCl}$  depinde de durata tratării. De exemplu, mostra cu aria  $4,5 \text{ cm}^2$  a fost tratată la temperatura  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  cu  $\text{HCl}$ . Durata TTC a variat de la 5 la 480 min, astfel masa depunerii la așa regimuri de tratare s-a mărit de la 0,05 la 0,26 g. Trebuie de atras atenția la faptul că mărirea duratei TTC de la 5 la 10 min a fost însoțită cu creșterea masei de  $\text{NaCl}$  de la 0,05 la 0,08 mg, sau creșterea relativă a masei depunerii a fost aproximativ 60 %. La următoarea mărire a duratei TTC, de la 10 la 20 min, masa de  $\text{NaCl}$  a crescut de la 0,08 la 0,10 mg, adică doar cu 25 %. Rezultă, că intensitatea dezalcalinizării sticlei scade odată cu mărirea duratei TTC. Deci, pentru obținerea unei imagini corecte despre intensitatea dezalcalinizării sticlei în locul masei depunerii a fost utilizată viteza dezalcalinizării sticlei [216].

Asupra procesului de dezalcalinizare a sticlei cu gaze acide influențează concentrația reagentului gazos pentru sticla de geam sau volumul reagentului gazos pentru sticla de ambalaj [67, 116, 216]. Cu cât este mai mare cantitatea reagentului, cu atât mai intensiv se dezalcalinizează sticla. În cercetările [216] au fost stabilit, că din punct de vedere practic, mărirea concentrației sau a volumului reagentului gazos este favorabil până la o anumită valoare, după care sticla foarte puțin se dezalcalinizează.

Prezența aburilor de apă în zona reacției sticlei cu reagentul gazos contribuie la accelerarea procesului de dezalcalinizare [82, 119, 216]. Se explică acest fenomen prin înlocuirea cationilor metalelor alcaline cu cationul de hidrogen.

Influența depunerilor asupra interacțiunii gazelor acide cu sticla a fost cercetată demult de J. Boow și W. E. S. Turner [12]. Esența experimentelor efectuate constau în tratarea sticlei de geam de două și trei ori cu  $\text{SO}_2$  în decursul de două ore la temperatura de  $400\text{-}580 \text{ }^\circ\text{C}$ . Depunerea după primul experiment a fost spălată cu apă. Rezultatele au demonstrat, că în timpul tratării repetate, cantitatea de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  scade aproximativ de două ori. Tratarea ulterioară a fost însoțită încă cu o scădere mai mare a dezalcalinizării sticlei cu  $\text{SO}_2$ . De aici rezultă, că intensitatea

dezalcalinizării sticlei cu gaze acide depinde de structura și compoziția stratului superficial, și nu influențează prezența produșilor de reacție de pe monstra care a interacționat cu gaze acide.

Pentru studiul compoziției și a structurii stratului dezalcalinizat al sticlei au fost utilizate diferite metode, precum: XPS, SEM, SIR, SR-IR, ATR-IR, SIMS și alte.

Cercetarea procesului de dezalcalinizare a suprafeței sticlei cu HCl s-a petrecut în două direcții [116]. Pe deoparte se ține cont de formarea de NaCl și schimbările petrecute în SSS, iar pe de altă parte s-au efectuat analizele gazelor din mediul în momentul procesului de tratare a sticlei.

Frecvent, în cercetările consacrate analizei compoziției și a structurii stratului dezalcalinizat al sticlei se utilizează SIR. Spectrele de reflecție în infraroșu pentru mostrele sticlei din sistemul  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  TTC cu HCl au fost înregistrate în domeniul  $600-1250\text{ cm}^{-1}$  [116]. Prezintă un interes mai deosebit banda spectrului ale sticlelor silicatică în domeniul de aproximativ  $1060\text{ cm}^{-1}$ , care caracterizează legătura de valență  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Banda dată, la sticla fără TTC a fost în poziția  $1060\text{ cm}^{-1}$ . După TTC a mostrelor cu HCl, banda s-a deplasat în domeniul cu un număr de undă mai mare ce demonstrează faptul de îmbogățire a SSS cu silice [4].

Folosind metoda XPS, autorii au obținut profilurile de concentrație ale principalelor elemente în sticlă într-un strat cu grosimea de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Rezultatele au demonstrat o scădere bruscă a conținutului cationilor de sodiu în SSS cu o grosime de  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ .

Destul de interesant a fost descoperirea prezenței anionului de clor în sticlă cu o concentrație de până la 1 %. Clorul intră în structura sticlei la o adâncime de  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ . Evident, în prima etapă a reacției, clorul interacționează mai întâi cu sodiu și apoi pătrunde mai adânc în sticlă, formând o legătură  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ . Acest lucru este evidențiat și de profilurile de concentrație ale siliciului și oxigenului, care reflectă formarea de siliciu pe suprafața sticlei, precum și înlocuirea parțială a anionilor de oxigen în cadrul siliciu-oxigen cu anionii de clor. Faptul că este un conținut crescut de magneziu și aluminiu în comparație cu valorile lor în sticla netratată a rămas și până acum fără explicare [116].

Spectrele înregistrate la mostra tratată la temperatura  $550\text{ }^\circ\text{C}$  și durata timpului de la 5 la 480 min, demonstrează că banda în domeniul  $1060\text{ cm}^{-1}$  a ocupat poziția de la  $1061$  la  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Datele obținute confirmă îmbogățirea SSS al sticlei cu silice și, corespunzător, decurgerea procesului de dezalcalinizare. Experimentele promovate la temperatura  $700\text{ }^\circ\text{C}$  și durata timpului de la 5 la 420 min au arătat că banda a ocupat poziția de la  $1080$  la  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Rezultă că odată cu creșterea temperaturii se mărește conținutul de  $\text{SiO}_2$  și concomitent se micșorează conținutul de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Rezultate asemănătoare au fost obținute în lucrarea [118] cu ajutorul metodei ATR-FTIR. La sticla industrială tratată cu  $\text{SO}_2$  în mediul umed banda vibrațională  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  din domeniul

1060  $\text{cm}^{-1}$  a ocupat locul 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Modificările spectrale în infraroșu, de asemenea au indicat dezalcalinizarea sticlei cu  $\text{SO}_2$ .

În cercetarea [132] au fost utilizate următoarele metode pentru analiza sticlei de geam tratată cu  $\text{SO}_2$ : SR-IR, ATR-IR și XPS. În spectrele obținute cu ajutorul metodelor SR-IR și ATR-IR pentru mostrele până la TTC banda vibrațională  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  a fost în poziția 1058  $\text{cm}^{-1}$ . După dezalcalinizarea mostrei, banda s-a deplasat în poziția 1063  $\text{cm}^{-1}$ . Utilizând metoda XPS a fost determinat, că după TTC densitatea legăturilor  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}^+$  în SSS s-a micșorat de la 2,5/ $\text{nm}^2$  la 0,6/ $\text{nm}^2$ , adică din altă poziție are loc confirmarea dezalcalinizării sticlei cu  $\text{SO}_2$ .

Dezalcalinizarea SSS cu gazele acide este însoțită de îmbunătățirea proprietăților chimice și fizice ale mostrelor din sticlă. Cel mai mare efect obținut se evidențiază prin mărirea stabilității la apă și acizi.

În rezultatul TTC a sticlei de geam cu  $\text{SO}_2$  în condiții de laborator și industriale stabilitatea la apă a crescut de câteva ori [116]. Metoda determinării stabilității la apă a sticlei constă în fierberea a trei plăci în 100 mL de apă distilată în timpul de 10 ore și titrarea extractului obținut cu o soluție de HCl cu  $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/L}$ . Volumul obținut al acidului a fost recalculat în  $\mu\text{mol/dm}^2 \text{ Na}_2\text{O}$ . În condiții de laborator TTC a sticlei de geam cu  $\text{SO}_2$  la temperatura 600 °C a mărit stabilitatea la apă de două ori.

Pentru verificarea stabilității la apă a suprafeței interioare a produselor cave din sticlă industrială (butelii, flacoane) au fost prelevate 5 mostre care nu au avut contact cu apa. Fiecare produs a fost umplut cu volumul apei distilate de aproximativ de 3/4 din volumul total al mostrei. Produsele pregătite au fost scufundate într-un vas cu apă distilată și încălzite până la punctul de fierbere. Durata fierberii a fost de 60 min. Apoi câte 50 mL din fiecare produs au fost titrate cu o soluție de acid clorhidric cu  $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/L}$ . Volumul de HCl utilizat a fost recalculat în mg  $\text{Na}_2\text{O}$  [216].

Buteliile și flacoanele la fabricile de sticlă după fasonare în stare ferbinte au fost supuse TTC cu  $\text{SO}_2$  la temperaturi în diapazonul de 500-600 °C. Stabilitatea la apă a buteliilor netrate cu capacitatea 0,5  $\text{dm}^3$  constituia 0,093 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ . După dezalcalinizarea produselor, pierderile de masă a sticlei au fost reduse până la 0,019 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ , adică stabilitatea la apă a crescut de câteva ori [116].

Creșterea stabilității la apă a sticlei după dezalcalinizarea cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  a fost stabilită în multe cercetări [67, 85, 108, 118, 119, 132, 167]. Dezalcalinizarea sticlei cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  sporește stabilitatea la acizi și baze a sticlelor industriale [216].

De asemenea, dezalcalinizarea sticlelor industriale cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  îmbunătățește rezistența mecanică și microduritatea lor.

Experimente unice au fost efectuate de către C. J. Peddle asupra buteliilor, care au fost recoapte în cuptorul de recoacere cu produsele arderii, îmbunătățind astfel, rezistența lor la

presiunea interioară și stabilitatea termică. Încercând mai mult de 130 mii de butelii, el a stabilit că mostrele care au fost supuse acțiunii produselor arderii, aveau cu 20-30 % o rezistență la presiunea hidrostatică interioară mai mare și o termostabilitate mai sporită [52].

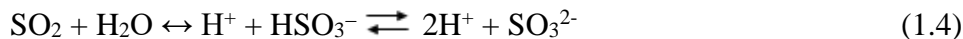
Influența TTC cu SO<sub>2</sub> asupra modulului de elasticitate a sticlei de geam a fost cercetat de către J. Boow și W. E. S. Turner [12]. În experimentele de laborator plăcile din sticlă de geam au fost supuse tratării cu SO<sub>2</sub> în diapazonul de temperaturi de la 490 până la 580 °C (durata tratării - două ore). După dezalcalinizarea mostrelor modulul de elasticitate a crescut cu 16,9 %.

Mărirea triplă a rezistenței mecanice a fost obținută pentru sticlele din sistemul Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> tratate cu SO<sub>3</sub> [82]. Stabilitatea la apă și microdunitatea sticlelor din sistemul Na<sub>2</sub>O-SrO (BaO)-SiO<sub>2</sub> crește în dependență de conținutul de BaO și SrO [239].

O interesantă utilizare a TTC cu SO<sub>2</sub> a fost descrisă de către Kordeva T. și Mareska A. care au demonstrat că dezalcalinizarea sticlei cu SO<sub>2</sub> duce la îmbunătățirea proprietăților de aderență a suprafeței mostrelor [60].

Mecanismul de dezalcalinizare a sticlelor alcalino-silicaticice cu gazele acide poate fi caracterizat schematic cu ajutorul următoarelor reacții [216]:

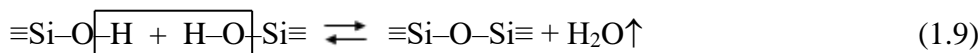
În prima etapă a dezalcalinizării sticlei cu SO<sub>2</sub> umed are loc un schimbul ionic de Me<sup>+</sup> ↔ H<sup>+</sup>, care poate fi reprezentat după cum urmează:



Prođușii reacției conțin Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> și Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (1.6)



Reacția finală constă în condensarea grupărilor silanoli ≡Si-O-H:

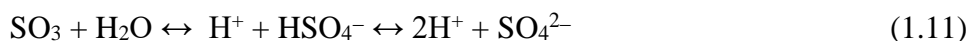


În rezultatul formării noi legături ≡Si-O-Si≡ numărul rupturilor în rețeaua de tetraedre [SiO<sub>4</sub>] se micșorează și stratul dezalcalinizat devine mai compact, ceea ce reiese și din rezultatele creșterii a microdunității sticlei dezalcalinizată [216].

În procesul interacțiunii SO<sub>2</sub> cu sticla are loc, parțial, reacția sa de oxidare în SO<sub>3</sub>.



A fost stabilit că SO<sub>3</sub> reacționează mai activ cu sticla decât SO<sub>2</sub>. Prođușii de reacție a sticlelor alcalino-silicaticice cu SO<sub>3</sub> sunt sulfați de metale alcaline și alcalino-pământoase [104, 216]:





În caz general, fără a preciza compozițiile sticlelor și condițiile de tratare a acestora, putem spune că reacția sticlei cu gazele acide se desfășoară în trei etape. Mai întâi, cationii alcalini difuzează spre suprafața sticlei, apoi are loc schimbul de  $\text{Me}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ , după care  $\text{Me}^+$  reacționează cu gazul acid, formând o sare. Procesul de legare a cationilor pe suprafața sticlei de către gaze este cel mai rapid [118].

Procesul de dezalcalinizare cu gazele acide are mult comun cu dezalcalinizarea sticlei cu apa și soluțiile apoase. În literatură sunt publicate sute de articole consacrate problemei date, de exemplu [10, 13, 25, 37, 41, 44, 50, 51, 56, 62, 65, 71, 107-110].

În lucrarea [96] esența dezalcalinizării sticlei cu apa sau soluțiile apoase se caracterizează în așa mod:

1. Schimbul de ioni și difuzia dintre componenții sticlei și cei care se află în contact cu aceasta din apă și soluții apoase.

2. Hidroliza componenților din SSS sticlei.

Dezalcalinizarea sticlei începe cu difuzia moleculele de apă din faza de soluție până la faza solidă datorită compensării încărcării suprafeței sticlei de către moleculele de apă. Apare hidratarea suprafeței sticlei, cuplată cu schimbarea cationului metalului alcalin cu cationul de  $\text{H}^+$  [96].

Ca urmare a hidratării suprafeței sticlei și datorită ruperii legăturilor siloxanice are loc fragmentarea rețelei de siliciu-oxigen al sticlei.

Deoarece soluția de contact rămâne suficient de diluată, cinetica de dizolvare a sticlei este controlată de viteza cu care sunt rupte legăturile covalente al elementelor formatoare de sticlă sub influența moleculelor de apă. În același timp, viteza de fragmentare a rețelei siliciu-oxigen rămâne constantă. Siliciu, trecut în faza de soluție de contact, reprecipită treptat suprafața stratului de sticlă dezalcalinizat. În cele din urmă are loc o blocare a proceselor de dezalcalinizare ulterioară, care se explică prin înfundarea porilor de pe suprafața sticlei de către siliciul redepus. Prin urmare, elementele localizate în sticlă nu mai pot realiza reacții chimice.

După cum se poate vedea din descrierea de mai sus, acest model reprezentat ca factorul principal ce limitează viteza de coroziune a sticlei, ia în considerare numai reprecipitarea fazei secundare. Cu toate acestea, studiile recente au relevat o influență semnificativă a creșterii stratului modificat de suprafață asupra cineticii dizolvării sticlei. În modelul de schimb ionic, stratul modificat de pe suprafața sticlei este considerat ca un produs al reacțiilor de limitare a vitezei de schimb ionic între modificatori ai carcsei de sticlă (de exemplu, sodiu) și o soluție de contact cu formarea grupelor silanol Si-OH [96].

## 1.2. Modificarea compoziției și a structurii suprafeței sticlelor anorganice cu reagenți ce conțin fluorură

Pentru îmbunătățirea stabilității chimice a ambalajului din sticlă colaboratorii firmei Brockway Glass Company au propus o metodă nouă [14]. Sticlele proaspăt fasonate în stare fierbinte au fost tratate cu compuși care conțin fluor. Esența metodei elaborate constă în aplicarea cantității de reagent care la tratarea ambalajului nu provoacă dezalcalinizarea suprafeței sticlei, doar asigură o creștere a stabilității chimice a acesteia. J. P. Pool, H. C. Snyder și R. J. Ryder au presupus despre posibilitatea substituiri de pe suprafața sticlei a grupelor  $\text{OH}^-$  și parțial a unora dintre cei mai activi anioni  $\text{O}^{2-}$  cu anionii de  $\text{F}^-$ , datorită razelor ionice apropiate. Acest lucru duce la formarea de legături mai stabile  $\equiv\text{Si}-\text{F}$ , în urma cărora se preîntâmpină formarea a celor mai slabe legături pe suprafața sticlei  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ . Stabilitatea chimică a buteliilor după tratarea cu RCF sporește de câteva ori [14].

În lucrarea [110], în condiții industriale buteliile proaspăt fasonate în stare fierbinte cu volumul de 625 mL au fost tratate cu  $\text{SO}_3$  (umezit și fără vapori de apă), cu 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și cu un amestec de 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  cu  $\text{SO}_3$ . O deosebire a tratării buteliilor cu  $\text{SO}_3$  constă în faptul că, în unele experimente, produsele din sticlă fierbinte au fost tratate cu  $\text{SO}_3$  în mod repetat (tratare dublă), atât în prezența vaporilor de apă, cât și fără aceasta. Tratarea mostrelor s-a realizat sub formă de injecții, introduse în toate produsele din sticlă. Stabilitatea chimică a fost determinată prin reținerea sticlelor în apă distilată într-o autoclavă la o temperatură de 121 °C în timp de zece ore. Peste fiecare oră conținutul sticlelor a fost titrat cu o soluție care are concentrația 0,02 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Volumul soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  caracterizează masa  $\text{Na}_2\text{O}$  care se extrage din sticlă. Cu cât este mai mic volumul soluției de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cu atât este mai înaltă stabilitatea la apă a sticlei. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.1.

**Tabelul 1.1. Stabilitatea la apă a sticlei, mL 0,02 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [110]**

Nr. de cicluri experimentale	Fără tratare	Tratarea cu $\text{SO}_3$ și vapori de apă	Tratarea dublă cu $\text{SO}_3$ și vapori de apă	Tratarea dublă cu $\text{SO}_3$ fără vapori de apă	Tratarea cu 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$	Tratarea cu un amestec din 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ și $\text{SO}_3$
1.	1,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2.	3,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
3.	5,19	0,04	0,02	0,06	0,00	0,00
4.	7,05	0,03	0,02	0,04	0,01	0,00
5.	8,70	0,07	0,01	0,32	0,02	0,00
6.	–	0,17	0,00	1,09	0,00	0,00
7.	–	0,41	0,00	1,50	0,00	0,00
8.	–	0,50	0,04	2,10	0,01	0,00
9.	–	1,38	0,03	2,75	0,00	0,00
10.	–	2,34	0,60	3,33	0,02	0,00

În afară rezultatelor care au fost obținute pentru butelii tratate cu reagenți, sunt demonstrate și rezultate pentru butelii netratate, care au trecut doar prin cinci cicluri experimentale, deoarece înrăutățirea stabilității la apă a sticlei era evidentă în timpul ciclului cinci (tabelul 1.1).

După primul ciclu experimental, datele titrării extractelor pentru buteliile TTC au fost nule. Datele rezultatelor obținute în urma tratării buteliilor cu  $\text{SO}_3$  demonstrează avantajul acestui tip de tratare, de asemenea caracterizează eficacitatea vaporilor sau a băilor de aburi de apă. După tratarea buteliilor cu  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  sticla practic nu a pierdut  $\text{Na}_2\text{O}$ . Este evident și avantajul tratării buteliilor cu un amestec din  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și  $\text{SO}_3$ , datele de asemenea sunt prezentate în tabelul 1.1.

Prin tratarea buteliilor cu  $\text{SO}_3$  cu vapori de apă și tratarea cu un amestec din  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și  $\text{SO}_3$ , în decursul a zece cicluri nu s-au observat formarea sedimentului în extractul pentru titrare. Tratarea buteliilor cu  $\text{SO}_3$  și a vaporilor de apă, precum și tratarea dublă cu  $\text{SO}_3$  fără vapori de apă, tot bine protejează suprafața sticlei până la patru cicluri experimentale, dar după aceasta se observă o înrăutățire rapidă a stabilității la apă a sticlei. Cel mai mare efect în îmbunătățirea stabilității la apă a sticlei a fost obținut pentru două tipuri de tratare: prima, când tratăm cu  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și a doua, când utilizăm amestec din  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și  $\text{SO}_3$ .

Comparând conținutul  $\text{Na}^+$  în extractele din autoclavă, obținute pentru butelii tratate cu diferiți reagenți (tabelul 1.1), se poate concluziona că tratarea cu  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  este însoțită cu dezalcalinizarea sticlei. Stabilitatea la apă a sticlei tratată cu  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  este mai înaltă comparând cu tratarea cu  $\text{SO}_3$  și vapori de apă, tratarea dublă cu  $\text{SO}_3$  fără vapori de apă și tratarea dublă cu  $\text{SO}_3$  în prezența vaporilor de apă, dar este mai slabă în comparație cu tratarea monstrelor din sticlă cu un amestec din  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și  $\text{SO}_3$ .

Cu ajutorul metodei SIMS a fost determinată concentrația  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  și  $\text{Si}$  în SSS cu grosimea de  $0,15\ \mu\text{m}$ . Profilul concentrației relative de  $\text{Na}^+$  în sticla netratată practic este identic pe toată SSS analizate. După tratarea dublă cu  $\text{SO}_3$ , fără vapori de apă, conținutul de  $\text{Na}^+$  în sticlă esențial s-a redus în SSS cu grosimea de  $0,1\ \mu\text{m}$ , ceea ce demonstrează decurgerea procesului de dezalcalinizare. Cea mai mare extragere a  $\text{Na}^+$  din sticlă a fost depistată pentru amestecul din  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și  $\text{SO}_3$ .

În lucrarea [110] lipsesc date despre conținutul vaporilor de apă în reagenți, fapt demonstrat că este mai favorabil pentru tratarea efectivă a buteliilor din sticlă. Din punct de vedere tehnic și tehnologic utilizarea TTC a buteliilor cu  $\text{SO}_3$  și aburi de apă și cu un amestec din  $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  și  $\text{SO}_3$  la fabrica de sticlă nu este reală. În experimentele efectuate nu a fost atinsă



îmbunătățirea stabilității la apă a sticlei prin substituție pe suprafața sticlei a grupelor  $\text{OH}^-$  și parțial a unor mai activi anioni  $\text{O}^{2-}$  cu anionii de  $\text{F}^-$ .

Brow, R. K. și La Course, W. C. au cercetat interacțiunea sticlei industriale și a sticlelor de model din sistemul  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  cu  $1,1-\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  [15]. Compozițiile chimice ale sticlelor după analiza (mol, %) sunt următoarele: 1) industrială – 70,0  $\text{SiO}_2$ ; 2,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 6,5  $\text{CaO}$ ; 6,0  $\text{MgO}$ ; 0,5  $\text{BaO}$ ; 15,0  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2) sticlele de model – A. 75,0  $\text{SiO}_2$ ; 25,0  $\text{Na}_2\text{O}$ ; B. 75,0  $\text{SiO}_2$ ; 5,0  $\text{CaO}$ ; 20,0  $\text{Na}_2\text{O}$ ; C. 75,0  $\text{SiO}_2$ ; 10,0  $\text{CaO}$ ; 15,0  $\text{Na}_2\text{O}$ . Regimurile de TTC au fost: temperatura – de la 570 la 740 °C, timpul tratării – de la 5 la 60 s. Autorii au stabilit, că TTC a mostrelor din sticlă a fost însoțită cu formarea depunerii din  $\text{NaF}$  și  $\text{CaF}_2$ .

Deosebirea experimentelor efectuate constă în cercetarea influenței temperaturii mai mici și mai mare de temperatura de înmuiere a mostrelor asupra cantității de substanță de  $\text{Na}^+$ , care se extrage din sticlă. În rezultatul tratării tuturor mostrelor cu  $1,1-\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  până la temperatura de înmuiere a fost observată mărirea cantității de substanță de  $\text{Na}^+$  în produșii de reacție. Dezalcalinizarea următoarelor tipuri de sticlă până la temperatura de până la 740 °C a provocat scăderea cantității de substanță de  $\text{Na}^+$ , adică cu cât mai mare a fost temperatura, cu atât mai mică cantitate de substanță de  $\text{Na}^+$  s-a format, practic se apropie până la zero. Faptul dat, autorii au explicat prin trecerea structurii sticlei la o temperatură mai mare de înmuiere în starea care frânează migrarea  $\text{Na}^+$  din volumul sticlei către suprafața ei. Rezultă, că TTC cu reagenți gazoși pentru dezalcalinizarea sticlelor este favorabilă până la temperatura de înmuiere.

A fost stabilită dependența direct proporțională dintre durata TTC și cantitatea de substanță de  $\text{Na}^+$  care se extrage din sticlă. Odată cu mărirea duratei de tratare se formează o cantitate de substanță de  $\text{Na}^+$  mai mare în depunere [15].

Din sticlele de model tratate cu  $1,1-\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  a fost obținută o cantitate de substanță de  $\text{Na}^+$  mai mare pentru sticla binară A, fiindcă această sticlă conține mai mult  $\text{Na}_2\text{O}$ . De asemenea, sticla ternară B, cu un conținut mai mare de  $\text{Na}_2\text{O}$  a fost dezalcalinizată mai intensiv. Din sticla industrială, extragerea cationilor de  $\text{Na}^+$  este mai slabă comparând cu sticlele de model [15]. De aici reiese că, odată cu creșterea numărului de componenți în sticlă, extragerea cationilor de  $\text{Na}^+$  cu reagenți gazoși se înrăutățește.

Dezalcalinizarea sticlei cu RCF a fost cercetată în lucrare [45]. În experimentele de laborator au fost utilizate mostrele din două sticlele industriale, tratate cu  $\text{CF}_4$  și  $1,1-\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ . Tratarea mostrelor cu reagenți a fost efectuată la temperaturi în diapazonul de la 450 la 650 °C, durata TTC a variat de la 1 la 60 min.

La suprafața mostrelor după TTC cu  $\text{CF}_4$  și  $1,1-\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  sau format depuneri în care au fost depistate cristale de  $\text{NaF}$  și  $\text{CaF}_2$ . Forma și dimensiunile cristalelor au fost cercetate cu

ajutorul SEM. După tratarea sticlelor cu 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> la temperatura de 450 °C au fost obținute cristale de la 2 la 5 μm. Un fapt interesant a fost demonstrat că, odată cu ridicarea temperaturii tratării dimensiunile cristalelor s-a micșorat.

Pentru cercetarea compoziției și a structurii stratului dezalcalinizat al sticlei a fost utilizată metoda SIR. Spectrele de reflecție în infraroșu pentru mostrele sticlelor TTC cu 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> au fost înregistrate în domeniul 600-1300 cm<sup>-1</sup> [45]. La sticlele netratate, banda vibrațională ≡Si-O-Si≡ a fost în poziția 1058 cm<sup>-1</sup>. După tratarea mostrei cu 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> la temperatura de 520 °C, banda vibrațională ≡Si-O-Si≡, a ocupat poziția 1100 cm<sup>-1</sup>. Rezultă, că tratarea cu 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> provoacă condensarea grupelor silanole [4]. La ridicarea temperaturii tratării sticlei cu 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> și mărirea duratei de dezalcalinizare, banda ≡Si-O-Si≡ din poziția 1060 cm<sup>-1</sup> se deplasează în domeniul cu un număr de undă mai mare, ce demonstrează faptul despre îmbogățirea SSS cu SiO<sub>2</sub>.

Rezultate asemănătoare au fost obținute în lucrarea [118] care au fost demonstrate cu ajutorul metodei ATR-FTIR. La sticla industrială tratată cu SO<sub>2</sub> în mediul umed banda vibrațională ≡Si-O-Si≡ din domeniul 1060 cm<sup>-1</sup> a ocupat locul 1100 cm<sup>-1</sup>. Modificările spectrale în infraroșu au indicat dezalcalinizarea sticlei cu SO<sub>2</sub>.

În cercetarea [132] au fost utilizate următoarele metode pentru analiza sticlei de geam tratată cu SO<sub>2</sub>: SR-IR, ATR-IR și XPS. În spectrele obținute cu ajutorul metodelor SR-IR și ATR-IR pentru mostrele până la TTC, banda vibrațională ≡Si-O-Si≡ a fost în poziția 1058 cm<sup>-1</sup>. După dezalcalinizarea mostrei, banda s-a deplasat în poziția 1063 cm<sup>-1</sup>. Utilizând metoda XPS a fost determinat, că după TTC densitatea legăturilor ≡Si-O-Me<sup>+</sup> în SSS s-a micșorat de la 2,5/nm<sup>2</sup> la 0,6/nm<sup>2</sup>, adică din altă poziție are loc confirmarea dezalcalinizării sticlei cu SO<sub>2</sub>.

Rezultatele cercetării a mecanismului de interacțiune a buteliilor cu SO<sub>3</sub> (gaz), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și amestecului din 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> (gaz) sunt prezentate în lucrarea [167], unde buteliile au fost tratate cu reagenți gazoși la diferite fabrici de sticlă.

Compoziția produșilor reacției sticlei cu reagenți gazoși a fost stabilită cu ajutorul metodelor XRD, SIR și a analizei chimice. Cu ajutorul SEM au fost apreciate forma și dimensiunile cristalelor în depunere. După tratarea sticlelor cu toți reagenții gazoși s-au format cristalele cu lungimea până la 10 μm. Reacția sticlei cu SO<sub>3</sub> (gaz) și (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a fost însoțită cu formarea a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și uneori NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. În cazul aplicării pentru TTC a sticlei amestecul din 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> (gaz) în depunere a fost depistat doar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, adică a lipsit substanțele care conțin fluorură.

Analiza spectrelor de reflecție în infraroșu a arătat că banda ≡Si-O-Si≡ din poziția 1060 cm<sup>-1</sup> se deplasează în domeniul cu un număr de undă mai mare, ce demonstrează faptul că

are loc îmbogățirea SSS cu SiO<sub>2</sub>. În cazul utilizării pentru tratarea SO<sub>3</sub> (gaz) după 4 regimuri, banda a ocupat o poziție de la 1066 la 1072 cm<sup>-1</sup>. După tratarea sticlei cu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, după trei regimuri, deplasarea benzii a fost puțin mai mare – de la 1070 la 1080 cm<sup>-1</sup>. Cea mai mare îmbogățire a SSS cu SiO<sub>2</sub> a fost observată în cazul folosirii amestecului din 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> (gaz), după 3 regimuri, banda a ocupat poziția de la 1104 la 1107 cm<sup>-1</sup>. Regimurile de TTC nu au fost concretizate.

Cu ajutorul metodelor EPMA, SIMS și XPS au fost obținute profilurile de concentrații pentru Na<sub>2</sub>O, CaO și SiO<sub>2</sub> în SSS cu grosimea de 0,35 μm. Caracterul profilului de concentrație pentru CaO după tratarea cu toți reagenții gazoși a fost practic identic. Un conținut mai mare de Na<sub>2</sub>O a fost extras din sticlă în cazul utilizării pentru tratare amestecul din 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> (gaz) și, corespunzător, o mai mare cantitate de SiO<sub>2</sub> a fost depistată în SSS. Analiza datelor prezentate în lucrarea [132] a fost relativă, fiindcă informația despre sticla netratată lipsește.

Deci, în rezultatul tratării buteliilor cu SO<sub>3</sub> (gaz), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și a amestecului din 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> (gaz) are loc dezalcalinizarea. Dezavantajul experimentelor efectuate constă în analiza SSS doar la adâncimea de 0,35 μm și nu este clar dacă are loc dezalcalinizarea mai adânc sau nu. Faptul lipsei substanțelor care conțin fluorură în depunerea obținută în rezultatul tratării buteliilor cu amestecul din 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> și SO<sub>3</sub> (gaz) nu a fost explicat [132].

Metoda originală de îmbunătățire a stabilității chimice a sticlei au elaborat savanții din Italia [108], care în calitate de sursă de fluor pentru tratarea ambalajului din sticlă foloseau amestecul din SiF<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>O (vapori). Pentru acest proces s-a propus următoarea reacție:



Amestecul este ușor de preparat, de exemplu, prin barbotarea unui curent de azot prin soluția de acid H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> cu SiO<sub>2</sub> ca precipitat la temperatură constantă. Gazele aflate în echilibru cu astfel de soluție sunt compuse exclusiv din H<sub>2</sub>O și SiF<sub>4</sub> și nu conțin HF. Un dezavantaj al acestei tratări este menținerea constantă a temperaturii în intervalul 500-580 °C, timpul tratării nu poate fi lung, deoarece are loc distrugerea SSS.

În acest caz, regimurile de tratare ale buteliilor reci cu capacitatea 130 mL cu amestecul gazos au fost următoarele: temperatura de la 570 la 580 °C; debitul de amestec gazos de la 120 la 170 dm<sup>3</sup>/oră; durata tratării de la 3 la 60 s [108]. Determinarea stabilității la apă distilată a buteliilor din sticlă a fost efectuată într-o autoclavă la o temperatură de 121 °C în timp de o oră conform metodei standard. În plus, a fost efectuată suplimentar o analiză spectrofotometrică a extractelor alcaline obținute.

Stabilitatea la apă a buteliilor fără TTC a fost 1,91 mg Na<sub>2</sub>O/100 mL a extractului prin metoda titrării cu o soluție cu concentrația 0,02 N de HCl și 1,23 mg Na<sub>2</sub>O/100 mL a extractului

prin analiză spectrofotometrică. Atrage atenția, o diferență semnificativă a stabilității la apă între rezultatele titrării cu o soluție de HCl și ale analizei spectrofotometrice.

După tratarea cu amestecul gazos din SiF<sub>4</sub> și vapori de H<sub>2</sub>O, stabilitatea la apă esențial s-a mărit. În dependență de regimul de tratare a buteliilor, stabilitatea la apă a variat de la 0,0022 la 0,45 mg Na<sub>2</sub>O/100 mL a extractului determinată prin titrare și de la 0,015 la 0,305 mg Na<sub>2</sub>O/100 mL a extractului, demonstrată prin analiza spectrofotometrică. Autorii presupun că difuzia de Na<sup>+</sup> din SSS la o așa tratare se blochează. Se observă și faptul, că F<sup>-</sup> din sticla prelucrată are valori foarte mici - de la 0,004 până la 0,006 mg la 100 mL de extract.

Rezultatele prezentate provoacă neîncredere privind calitatea determinării masei de Na<sub>2</sub>O. În primul rând, eroarea relativă a măsurării masei de Na<sub>2</sub>O prin titrare a variat de la 0,02 la 1,11 %. În al doilea rând, există o foarte mare diferență între rezultatele titrării și ale analizei spectrofotometrice – aproape de două ori și mai mult.

Rezultatele obținute pentru stabilitatea la apă prin tratare buteliilor cu amestecul gazos din SiF<sub>4</sub> și vapori de H<sub>2</sub>O au fost comparate cu dezalcalinizarea cu SO<sub>2</sub> (în articol regimul de tratare a buteliilor nu a fost prezentat). În unele cazuri îmbunătățire a stabilității la apă a sticlei obținută pentru tratare buteliilor cu amestecul gazos din SiF<sub>4</sub> și vapori de H<sub>2</sub>O a fost mai bună, iar în alte cazuri mai slabă [108].

Mărirea radicală a rezistenței chimice se obține în rezultatul tratării sticlei în stadiul formării cu gaze ce conțin fluorură [45].

Prin urmare, în toate cercetările, sus menționate, consacrate interacțiunii sticlelor industriale și de model sintetizate silicice cu RCF a fost stabilit procesul de dezalcalinizare, iar procesul substituirii grupelor OH<sup>-</sup> și parțial a unora dintre cei mai activi anioni O<sup>2-</sup> cu anionii de F<sup>-</sup> care a fost presupus în [14] nu a fost depistat.

În lucrare [68] au fost efectuate experimentele cu substituirea grupelor OH<sup>-</sup> în sticla poroasă cu anionii de F<sup>-</sup>. Mostrele de sticlă poroasă, cu diferit conținut al grupelor OH<sup>-</sup>, au fost tratate cu o HF în diapazonul temperaturii de la 20 la 500 °C. Cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu a fost stabilit procesul dehidroxilării la suprafața sticlei poroase și formarea legăturilor B-F.

Dovadă argumentată despre substituirea grupelor OH<sup>-</sup> cu anionii de F<sup>-</sup> la suprafața silicei amorfe este prezentată în monografie [214]. Mostrele de SiO<sub>2</sub> au fost tratate cu fluorură de hidrogen în diapazonul temperaturii de la 20 la 600 °C. La spectrele de absorbție în infraroșu, obținute pentru SiO<sub>2</sub>, după tratarea cu HF, banda în domeniu 3750 cm<sup>-1</sup> a dispărut și a apărut banda în domeniu 740 cm<sup>-1</sup>. Banda în domeniu 3750 cm<sup>-1</sup> aparține legăturii ≡Si-OH, iar banda în domeniu 740 cm<sup>-1</sup> caracterizează legătura ≡Si-F, adică are loc substituirea grupelor OH<sup>-</sup> cu

anionii de  $F^-$ . Un lucru important este faptul că experimentul a fost continuat și silicea fluorată a fost saturată cu vapori de apă timp de 28 de ore și apoi încălzită sub vid până la temperatura care varia de la 20 la 600 °C. În rezultat, a dispărut banda în domeniu 740  $cm^{-1}$  și a apărut banda în domeniu 3750  $cm^{-1}$ , adică posibil și procesul invers în substituirea anionii de  $F^-$  cu grupele  $OH^-$ . Acest fenomen se explică din punctul de vedere a dimensiunilor apropiate la anionii de  $F^-$  și grupele  $OH^-$  [214]. Rezultă, că substituirea grupelor  $OH^-$  cu anionii de  $F^-$  este posibilă și la suprafața sticlelor anorganice. Influența substituirii grupelor  $OH^-$  cu anionii de  $F^-$  asupra proprietăților fizico-chimice a silicii nu au fost cercetate.

A. Andreev și alții [5] prezintă date care demonstrează dependența distribuției anionului de fluor pe suprafața sticlei silicatică și o fază gazoasă de echilibru de debitul tuturor componentelor unei faze vapori–gaz în timpul depunerii chimice modificate în vaporii sticlei fluoro-silicate. Mai mult, autorii analizează procesele fizico-chimice cu participarea a celor doi reagenți alternativi principali care conțin fluor, cum ar fi freon-12 ( $CCl_2F_2$ ) și hexafluorura de sulf ( $SF_6$ ). În ciuda posibilității de a atinge modificări mai mari ale indicelui de refracție la tratarea sticlei cu fluor prin utilizarea  $SiF_4$ , freon-12 și hexafluorura de sulf, se evidențiază tratarea cu  $SiF_4$  care este mai favorabilă, deoarece nu este corozivă și asigură curățarea cu o înaltă eficiență a suprafeței interioare a sticlei.

Mecanismul de tratare a sticlei anorganice cu fluor diferă radical de mecanismul de dezalcalinizare cu alți componenți utilizați pe scară largă, cum ar fi  $MgO$ ,  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$  și  $Al_2O_3$  [57]. Acest lucru se explică prin stările lor diferite de agregare în zona de reacție la temperatură înaltă. Oxizii sunt în stare condensată, în timp ce fluorul există sub formă de compuși gazoși cu atomi de siliciu, predominant sub formă de  $SiF_4$ . În esență, mecanismul de tratare cu oxizi constă în codificarea particulelor de silice și a oxidului.

Mecanismul de tratare cu fluor este cel mai probabil asociat cu disocierea  $SiF_4$  în atomi de siliciu și fluor și difuzia ulterioară a atomilor de fluor în particule de silice amorfe fin dispersate în timpul formării lor la interacțiunea reagentului gazos inițial  $SiCl_4$  cu oxigenul [57].

Studiul compușii fluorului în stare gazoasă care se separă din topiturile de silicați oferă informații valoroase despre rolul fluorului în procesul de dezalcalinizare a produselor din sticlă. Datele despre formele anionului de fluor pot fi utilizate pentru a interpreta poziția lui în topituri și sunt de o importanță practică pentru tehnologia de producție a sticlei industriale.

Utilizarea pe scară largă a compușilor cu fluor pentru a obține anumite proprietăți ale produselor din sticlă, au arătat că în procesele de încălzire și topire a componenților de bază, precum și în timpul menținerii topiturii la temperaturi ridicate, are loc separare intensivă a

anionului de  $F^-$  în stare gazoasă. Acest fapt a fost analizat în mod repetat în literatura de specialitate, dar până acum cercetătorii nu au ajuns la un punct comun [133].

În mai multe lucrări [133, 174-176, 185, 187, 200, 206-209] a fost înaintată ipoteza despre efectul depolimerizant al ionului de  $F^-$  asupra grupărilor de siliciu-oxigen. Ipoteza pornește din apropierea razelor ionice al anionului de  $O^{2-}$  ( $140 \text{ \AA}$ ) și anionului de  $F^-$  ( $136 \text{ \AA}$ ) și presupune înlocuirea anionului de oxigen în tetraoxidul de siliciu ( $SiO_4$ ), care formează baza topiturii sticlei, cu un anion de fluor.

Folosind metode spectroscopice moderne RMN, spectroscopie Raman, XPS, EXAFS etc, a fost aprofundată înțelegerea structurii și proprietățile sticlelor silicaticice [73, 76, 84, 113, 135, 136, 173]. Pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor și topiturilor anorganice este importantă informația despre forma chimică a atomilor de oxigen.

Sunt cunoscute trei tipuri de anioni de oxigen în sticlele și topiturile silicaticice, care participă în procesele de polimerizare și depolimerizare [9, 26, 46, 59, 61, 86-90, 113-115, 136, 185, 197, 206, 207, 214]:



unde:  $O_p$  – oxigenul punctat  $Si-O-Si$ , care este legat cu doi atomi de siliciu;

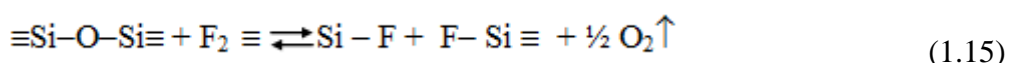
$O_{np}$  – oxigenul nepunctat  $Si-O-Me$ , care este legat cu un atom de siliciu și un atom de metal alcalin sau alcalino-pământos;

$O^{2-}$  – oxigenul liber  $Me-O-Me$ , în care atomul de oxigen nu este legat cu un atom de siliciu.

Conținutul oxigenului liber  $O^{2-}$  depinde de compoziția sticlei, temperatura, conținutul  $SiO_2$  în sticlă etc. [86-90, 113-115].

Experimentele promovate în diferite lucrări au arătat posibilitatea înlocuirii a unor părți de anioni de  $O^{2-}$  din rețeaua de structură a sticlei cu anionii de  $F^-$ . Au fost utilizate diferite mostre din sticlă după compoziția chimică: silicaticice, boratice, fosfatice etc. [5-7, 18, 30-32, 42, 57, 58, 133, 135, 174-176, 185, 187, 197, 206, 208-210].

În lucrare [57] a fost demonstrat că fluorul molecular poate să înlocuiască atomul de oxigen punctat care formează legătura din rețeaua de siliciu prin următoarea reacție:



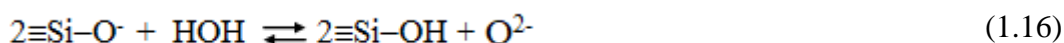
Această înlocuire duce la crearea legăturilor  $Si-F$  în loc de  $Si-O$ , provocând modificarea compoziției și a structurii suprafeței sticlelor anorganice, precum și la schimbarea unor proprietăți, cum ar fi stabilitatea la apă. Înlocuirea anionului de  $F^-$  cu grupa hidroxil  $OH^-$  sau cu

anionii de  $O^{2-}$  duce la deshidratarea suprafeței sticlei. Pe măsură ce crește gradul de înlocuire, crește și stabilitatea la apă a acestor produse.

Tot în publicațiile acestui autor se identifică următoarea afirmație [198]: „Datorită capacității mai scăzute a anionului de fluor în comparație cu anionul de oxigen, probabilitatea substituiri celui de-al doilea anion de oxigen cu anionul de fluor este mai mică decât probabilitatea de a substitui primul anion. Probabilitatea de substituire al treilea și al patrulea anion de oxigen este și mai mică”. În acest sens, în opinia sa, formarea moleculelor de  $SiF_4$  are loc relativ rar, ceea ce contribuie la reținerea anionului de fluor în sticlă”.

În lucrarea [198] autorii a demonstrat că reactivitatea reagenților pe suprafața sticlei silicatice depinde de disponibilitatea locurilor de legare din rețeaua de structură și de afinitatea interacțiunii chimice dintre ei. Suprafața sticlelor silicatice au o rețeaua de structură bogată în atomi de oxigen, mulți din acești atomi sunt legați individual de atomul de siliciu formând așa numiții „oxigen fără punte”.

Acești radicali sunt foarte activi și interacționează cu moleculele mediului în care se află, mai ales cu apa:

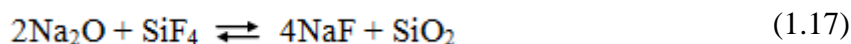


Atomi de oxigen fără punte sunt deseori hidratați și datorită reacției dintre atomul de oxigen legat simplu și atomul de hidrogen formează locuri de silanol ( $Si-OH$ ). Silanolii sunt adesea invocați ca intermediari în mineralogia silicaților. Locurile de silanol se formează la suprafața sticlei, datorită ruperii legăturilor tensionate de silaxon ( $Si-O-Si$ ).

Reactivitatea suprafeței de silice depinde de capacitatea absorbanților de a schimba ioni cu atomul de hidrogen din rețeaua silanolului, sau de a rupe silaxonul și astfel se creează locuri anionice de legare suplimentară [214].

Concentrația siturilor de silanol pe silice în stare vitrosă variază între  $4-8 \text{ nm}^2$  și depinde de tratarea termică a suprafeței silicei, de condițiile atmosferice și de mediu în care a fost creată sticla anorganică. Suprafețe cu concentrație mai mare de silanol se întâlnesc la mostrele din sticlă care au fost tratate cu reagenți gazoși ce conțin fluorură. Mecanismul de acțiune a agenților de fluorurare pe suprafața sticlelor anorganice și efectul lor asupra proprietății sticlei a fost și este un obiect de studiu neclarificat.

În [198] a fost stabilit că anionul de  $F^-$  din topitură nu este un depolimerizator, ci este direct legat de grupările anionice cu elemente alcaline. Această afirmație decurge din teoria energetică a legăturii chimice și se exprimă prin următoarea ecuație a reacției chimice:



Echilibrul acestui sistem poate prezenta modificări foarte mari ale energiei libere și sunt deplasate brusc spre dreapta, adică are loc combinarea anionului de  $\text{F}^-$  cu cationi alcalini și a oxidului de siliciu. Fără îndoială, în topiturile cu mediul acid (datorită conținutului foarte mare de  $\text{SiO}_2$  și a cantității mari de anioni de  $\text{F}^-$ ), echilibrul chimic se va deplasa spre produșii inițiali și aici se poate presupune formarea unui anumit număr de Si-F, însă aceste combinații practic sunt absente în natură.

În cercetarea [18] a fost identificat că 8 % din ionii de  $\text{O}^{2-}$  din interiorul sticlei cu compoziția  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  este înlocuită cu anionului de  $\text{F}^-$ . Aici este vorba de o substituție parțială, deoarece o parte din anionii de fluor sunt legați de cationii de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{K}^+$ .

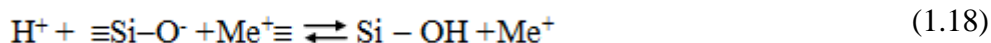
Cercetările [198] demonstrează că anionul de  $\text{F}^-$  nu va intra în structura suprafeței sticlei în timpul tratării, în timp ce studiul acestor sticle demonstrează o însărăcire substanțială a cationului de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Ca}^{2+}$  de pe suprafața sticlei până la o adâncime de 15 nm cu un profil al compoziției destul de similar cu cel al suprafeței sulfurate.

Se pare, deci, că fluorul acționează ca un catalizator în dezalcalinizarea sticlei la temperatură înaltă prin schimbul ionilor de oxigen și ionii hidroxil  $\text{OH}^-$ . Atomii de fluor s-ar combina apoi cu ionii de  $\text{Na}^+$  și  $\text{Ca}^{2+}$  și s-ar vaporiza ca  $\text{NaF}$  și  $\text{CaF}_2$ . Astfel, în rezultatul modificării, suprafața sticlei ar deveni mai compactă și s-ar acoperi cu o peliculă fină, ce ar conferi produselor din sticlă o rezistență mai mare la dezalcalinizare.

Conform [216], îmbunătățirea proprietăților mecanice ale sticlei este legată de deplasarea ionilor de hidroxil și oxigen către ionii de fluor de pe suprafața sticlei. Acest fapt a fost confirmat prin analiza rezultatelor tratării suprafeței sticlei cu reagenți ce conțin fluor, unde nu au fost detectate cantități de fluor nici în extractele apoase, nici în spectrele realizate pe suprafața sticlei tratate.

În lucrare [164] se presupune că reacția apei și a rețelei de silicați are loc după un anumit mecanism, deoarece atât difuzia moleculelor de apă, cât și reacția propriu-zisă necesită o distorsiune locală a rețelei.

Mobilitatea crescută a cationilor din compoziția sticlei și capacitatea de penetrare a moleculei de apă a provocat dezintegrarea rețelei. Această reacție scade numărul de atomi de oxigen care se unesc și se formează grupări hidroxil conform ecuației:





## **Concluzii la capitolul 1**

1. Interacțiunea sticlelor anorganice cu gaze acide se studiază mai mult de un secol. Majoritatea lucrărilor publicate sunt dedicate interacțiunii sticlelor anorganice cu SO<sub>2</sub>.

2. Gazele acide extrag din sticlă cationii metalelor alcaline, modificându-le proprietățile fizico-chimice.

3. Dezalcalinizarea la o temperatură înaltă (mai mare de 300 °C) a sticlelor silicatică cu reagenți gazoși îmbunătățește radical stabilitatea chimică a acestora și le sporește proprietățile termomecanice. Procesul dezalcalinizării sticlei cu reagenți gazoși include un șir de fenomene fizico-chimice.

4. Natura interacțiunii sticlelor anorganice cu gaze, ce conțin fluorură este puțin cercetată.

## 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

### 2.1. Compoziția sticlelor industriale și de model sintetizate

În calitate de obiecte de cercetare au fost utilizate: produse industriale din sticlă cu diferită destinație și sticlele de model sintetizate; reagenți gazoși de diferită natură; câmp electric constant și câmp magnetic constant, alternativ și în impuls.

În experimente au fost utilizate mostre din sticlă de geam, ambalaj din sticlă transparentă decolorată (butelii, borcane, flacoane), butelii din sticlă de culoare verde închisă, difuzorii din sticlă transparentă decolorată, de culoare roz și lăptoasă, produse pentru menaj din sticlă transparentă decolorată, produse de laborator și medicinale din sticlă transparentă incoloră. Compozițiile chimice ale sticlelor industriale sunt prezentate în tabelul 2.1

**Tabelul 2.1. Compozițiile chimice ale sticlelor industriale [127, 128, 142, 156].**

Tip de sticlă	Oxizi, partea de masă, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Altele
Geam	72,65	1,55	0,11	7,60	3,71	13,62	0,35	0,31	–
Ambalaj decolorată	71,81	2,53	0,07	6,54	4,60	13,72	0,25	0,43	–
Butelii de culoare verde închisă	69,68	4,83	0,69	9,68	0,35	14,37	0,21	0,34	–
Menaj decolorată	71,95	4,22	0,04	6,52	0,20	17,15	0,10	0,12	–
Iluminare roz	71,48	2,74	0,04	7,32	0,22	17,10	0,36	0,31	0,02 Se, 0,14 Sb
Iluminare lăptoasă	65,03	7,03	0,04	3,84	0,11	19,53	0,16	0,10	4,88 F
Medicinală incoloră	72,81	4,52	0,05	6,05	0,82	8,15	1,64	–	6,11 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Laborator incoloră	80,12	2,30	0,08	0,73	–	3,96	–	–	13,42 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Compoziția chimică ale sticlelor industriale diferă prin cantitatea părților de masă a oxizilor în dependență de tipul sticlei. De exemplu, SiO<sub>2</sub> are cea mai mare valoare a părților de masă în compoziția sticlei de laborator incoloră, care este de 80,12 % și cea mai mică valoare de 65,03 % care este identificată în sticla de iluminare lăptoasă. O diferență mare a valorii părților de masă se observă și la Na<sub>2</sub>O, aici limitele variază de la 19,53 % până la 3,96 %.

În experimentele de laborator, mostrele din sticlă industrială au fost utilizate sub formă de plăci, baghete, bucăți de produse și plăci obținute prin turnare din sticlă. În condiții industriale s-au efectuat experimente cu produsele din sticlă obținute pe linii tehnologice. În acest caz, tehnologia de producție nu s-a schimbat.

Pentru a determina efectul compoziției chimice a sticlei asupra interacțiunii cu gaze acide ce conțin fluorură, sticlele au fost sintetizate în sistemul  $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , unde  $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Pentru obținerea topiturii din sticlă au fost utilizate următoarele materii prime:  $\text{SiO}_2$  anhidru măcinat fin cu calificativul „pur”,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  cu calificativul „chimic pur”, sodă  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu calificativul „pur pentru analize”. Compozițiile chimice ale mostrelor din sticlele sintetizate sunt prezentate în tabelul 2.2.

**Tabelul 2.2. Compozițiile chimice ale sticlelor sintetizate în sistemul  $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , unde  $\text{R}_2\text{O}_3$  este  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  [127, 128, 153]**

Numărul mostrei	Oxizi, partea de masă, %			
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	34,03	–	–	65,97
2	25,59	–	–	74,41
3	33,10	2,72	–	64,18
4	31,39	7,74	–	60,87
5	26,58	21,87	–	51,55
6	23,15	9,52	–	67,33
7	33,39	–	1,87	64,74
8	32,18	–	5,42	62,40

Compoziția chimică a sticlelor sintetizate în sistemul  $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  conține doar 2 sau 3 componenți. La baza acestor sticle sintetizate este utilizat  $\text{SiO}_2$  și  $\text{Na}_2\text{O}$ , care înregistrează o diferență a valorii părților de masă, însă această diferență nu este atât de evidentă precum este identificată la sticlele silicatice. Doar la mostra 5 și mostra 2 se observă o diferență mai mare a valorii oxizilor exprimate în părți de masă.

## 2.2. Reagenți gazoși

În calitate de reagenți gazoși pentru TTC a sticlei au fost utilizați: diclorodifluorometan tehnic, clorodifluorometan, dioxid de sulf, dioxid de carbon și amestecuri de gaze. Aceste gaze au proprietăți fizice, chimice și toxice diferite [210].

Diclorodifluorometanul și clorodifluorometanul, altfel numiți: freon-12 și freon-22, aparțin gazelor din clasa freonelor și sunt practic inofensive din punct de vedere fiziologic [210].

Fluorură și clorură de hidrogen sunt substanțe gazoase toxice. În condiții obișnuite este periculos să se depoziteze aceste gaze, de aceea pentru TTC a sticlei au fost folosiți sub formă de soluții. În timpul încălzirii camerei de reacție soluția se evaporează, formând concentrația necesară a reagentului gazos. În mod similar au fost utilizate soluțiile pentru TTC a sticlei cu HBr, NO<sub>2</sub> și NH<sub>3</sub>. Cantitatea necesară a reagentului gazos se calculează, reeșind din concentrația soluției.

În unele experimente, TTC a fost realizată prin piroliza sau sublimarea substanțelor solidelor. Deci, de exemplu, în experimentele industriale TTC a produselor din sticlă a fost efectuată prin introducerea în ele a pulberii de sulf, săruri de amoniu (NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) și a altor substanțe solide.

Astfel, pentru TTC a sticlei pot fi utilizate în calitate de reagenți gazoși substanțe în diferite stări de agregare. Posibilitatea utilizării unei substanțe într-o anumită stare de agregare a fost determinată în baza proprietăților sale chimice, fizice și toxice.

### **2.3. Metodologia analizei termodinamice de determinare a posibilității de interacțiune a sticlei cu gaze acide**

Metodologia analizei termodinamice de determinare a posibilității de interacțiune a componentilor sticlei cu RCF include următoarele etape principale [126, 202, 219, 229, 233]:

1. Formarea listei reagenților gazoși, care pot fi utilizați pentru TTC a sticlelor.
2. Formarea listei componentilor sticlelor anorganice, care de obicei intră în compoziția produselor industriale.
3. Formarea listei reacțiilor chimice posibile dintre componentii sticlelor anorganice și gazele acide.
4. Calcularea variației energiei Gibbs pentru reacțiile chimice dintre componentii sticlelor anorganice și gazele acide în condiții standard.
5. Calcularea variației energiei Gibbs pentru reacțiile chimice dintre componentii sticlelor anorganice și gazele acide la temperaturi  $T = 400; 500; 600; 700; 800; 900$  și  $1000$  K.
6. Construirea dependențelor grafice pentru variația energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile chimice dintre componentii sticlelor anorganice și gazele acide în condiții diferit de standard.
7. Analiza rezultatelor obținute și alegerea oxizilor și reagenților gazoși mai favorabili pentru intensificarea procesului de dezalcalinizare din poziție termodinamică.

Calcularea variației energiei Gibbs pentru reacțiile chimice posibile dintre componenții sticlelor anorganice și gazele acide în condiții standard și diferit de standard a fost realizată conform metodologiei [181]:

Consecutivitatea desfășurării calculului [126]:

1. Variația entalpiei de formare a substanțelor inițiale și a produșilor reacției, aflate în condiții standard, adică  $\Delta_f H^0$  (298 K).

2. Variația energiei Gibbs de formare a substanțelor inițiale și a produșilor reacției, aflate în condiții standard, adică  $\Delta_f G^0$  (298 K).

3. Calculul căldurii specifice la presiune constantă ce depinde de temperatura substanțelor inițiale și a produșilor reacției  $C_p = f(T)$ .

Pentru calcularea  $C_p$  mai frecvent se utilizează relația.

$$C_p = a + bT + cT, \quad (2.1)$$

unde  $C_p$  – căldura specifică la presiune constantă, kJ/(kg·K); T – temperatura, K; a, b, c – coeficienții relației ce descrie dependența căldurii specifice la presiune constantă de temperatură.

Mersul calculului are următoarele etape [126, 202, 219, 229, 233]:

1. Determinarea variației entalpiei reacției la temperatura 298 K.

$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \sum \Delta_f H^0(298 \text{ K}) (\text{prod. reac.}) - \sum \Delta_f H^0(298 \text{ K}) (\text{subs. iniț.}), \quad (2.2)$$

unde  $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$  - variația entalpiei reacției la temperatura 298 K, kJ/mol;  $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$  (prod. reac.) - variația entalpiei de formare a produșilor reacției la temperatura 298 K, kJ/mol;  $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$  (subs. iniț.) - variația entalpiei de formare a substanțelor inițiale la temperatura 298 K, kJ/mol.

2. Determinarea variației energiei Gibbs a reacției la temperatura 298 K.

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \sum \Delta_f G^0(298 \text{ K}) (\text{prod. reac.}) - \sum \Delta_f G^0(298 \text{ K}) (\text{subs. iniț.}), \quad (2.3)$$

unde  $\Delta_r G^0(298 \text{ K})$  - variația energiei Gibbs a reacției la temperatura 298 K, kJ/mol;  $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$  (prod. reac.) - variația energiei Gibbs de formare a produșilor reacției la temperatura 298 K, kJ/mol;  $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$  (subs. iniț.) - variația energiei Gibbs de formare a substanțelor inițiale la temperatura 298 K, kJ/mol.

3. Calculul variației căldurii specifice la presiune constantă:

$$\Delta C_p = \sum \Delta C_p(\text{prod.reac.}) - \sum \Delta C_p(\text{sub.iniț.}), \quad (2.4)$$

unde  $\Delta C_p$  – variația căldurii specifice la presiune constantă, kJ/(kg·K);  $\Delta C_p(\text{prod.reac.})$  - variația căldurii specifice la presiune constantă a produșilor reacției, kJ/(kg·K);  $\Delta C_p(\text{sub.iniț.})$  - variația căldurii specifice la presiune constantă a substanțelor inițiale, kJ/(kg·K).

Corespunzător variația căldurii specifice la presiune constantă de temperatura reacției se determină din relația:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}, \quad (2.5)$$

unde  $\Delta C_p$  - variația căldurii specifice la presiune constantă, kJ/(kg·K); T – temperatura, K; a, b, c – coeficienții relației ce descrie dependența căldurii specifice la presiune constantă de temperatură.

4. Determinarea  $\Delta rH^0(T)$  în dependență de valorile  $\Delta rH^0(298\text{ K})$  și  $\Delta C_p=f(T)$ , după formula

$$\Delta rH^0(T) = \Delta rH^0(298\text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2.6)$$

unde  $\Delta rH^0(T)$  – variația entalpiei reacției la temperatura dată, kJ/mol;  $\Delta rH^0(298\text{ K})$  - variația entalpiei reacției la temperatura 298 K, kJ/mol;  $C_p$  - căldura specifică la presiune constantă, kJ/(kg·K); T – temperatura, K.

5. Știind  $\Delta rS^0(298\text{ K})$  și  $\Delta C_p=f(T)$ , se calculează  $\Delta rS^0_T$  după formula:

$$\Delta rS^0(T) = \Delta rS^0(298\text{ K}) + \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT, \quad (2.7)$$

unde  $\Delta rS^0(T)$  - variația entropiei reacției la temperatura dată, J/(mol·K);  $\Delta rS^0(298\text{ K})$  - variația entropiei reacției la temperatura 298 K, J/(mol·K);  $C_p$  - căldura specifică la presiune constantă, kJ/(kg·K); T – temperatura, K.

6. Știind  $\Delta rH^0(T)$  și  $\Delta rS^0(T)$  se determină  $\Delta rG^0(T)$  după formula:

$$\Delta rG^0(T) = \Delta rH^0(T) - T\Delta rS^0(T) \quad (2.8)$$

unde  $\Delta rG^0(T)$  – variația energiei Gibbs a reacției la temperatura dată, kJ/mol.

7. Integrând variația căldurii specifice la presiune constantă în ecuația (5) și încadrând în ea  $\Delta rH^0(298\text{ K})$  și  $T=298\text{ K}$ , obținem o ecuație nouă.

$$\Delta rH_0 = \Delta rH^0(298\text{ K}) - \Delta a \cdot 298 - 1/2 \Delta b (298)^2 + \Delta c \cdot (298)^{-1} \quad (2.9)$$

8. Exprimarea  $\Delta rG^0(T)$  a reacției pentru orice temperatură:

$$\Delta rG^0(T) = \Delta rH_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \Delta c \cdot T^{-1} + y \cdot T \quad (2.10)$$

unde y – a doua constantă a integrității.

9. În continuare vom determina y întrebuițând  $T = 298\text{ K}$ ,  $\Delta rG^0(298\text{ K})$  și  $\Delta rH_0$ :

$$\Delta rG^0(298\text{ K}) = \Delta rH_0 - \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 - 1/2 \Delta b \cdot (298)^2 - 1/2 \Delta c \cdot (298)^{-1} + y \cdot 298 \quad (2.11)$$

10. Știind  $\Delta rH_0$  și y obținem ecuația pentru dependența  $\Delta rG^0(T)$  de temperatură:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \Delta c \cdot T^{-1} + y \cdot T \quad (2.12)$$

Ecuția (2.12) se utilizează pentru determinarea variației energiei Gibbs a reacției la temperatura necesară, adică în condiții standard și diferit de standard.

Calculând valoarea variației energiei Gibbs a reacției se apreciază posibilitatea de interacțiune a componentilor sticlelor anorganice cu gazele acide în condițiile date.

#### 2.4. Metode de tratare termochimică a sticlei cu reagenți

Pentru TTC a ambalajului din sticlă cu RCF cu și fără procesul dezalcalinizării în condiții industriale a fost elaborată instalația și dispozitivele pentru introducerea reagentului gazos în interiorul produsului. Pentru TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși a fost utilizată instalația reprezentată în fig. 2.1.

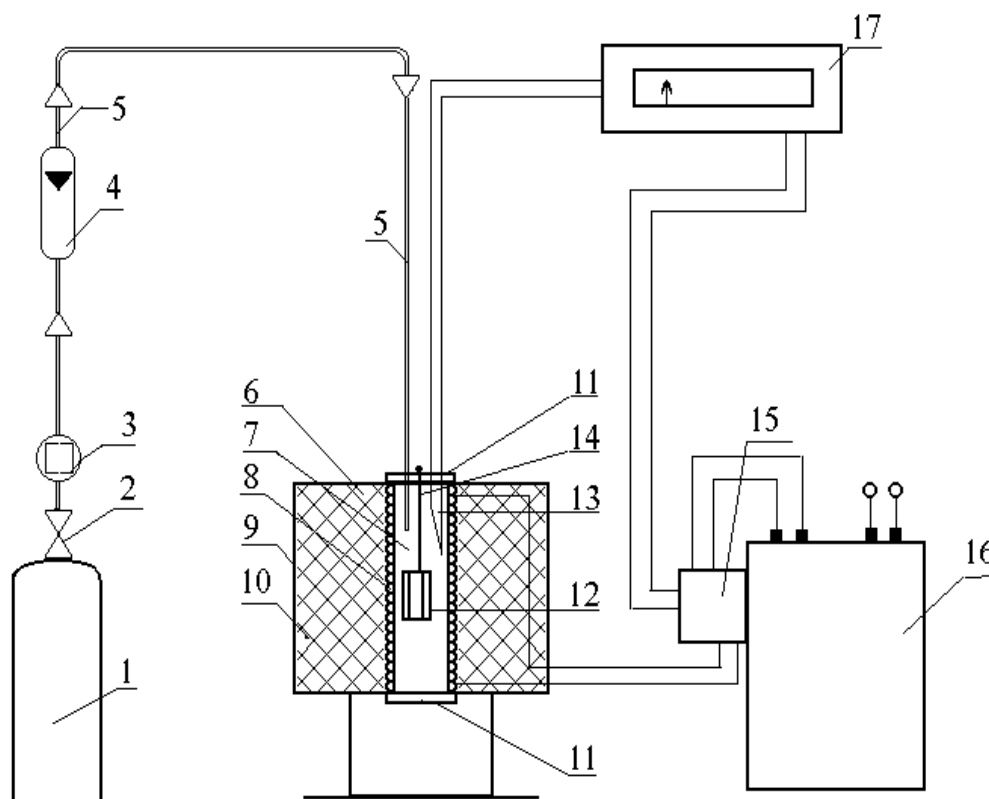


Fig. 2.1. Schema instalației de laborator pentru TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși [220, 221]

- 1 - butelie cu reagent gazos; 2 - robinet; 3 - reductor; 4 - rotametrul; 5 - tub de cauciuc; 6 - cuptor electric tubular; 7 - tub de porțelan; 8 - bobina; 9 - corpul cuptorului; 10 - azbest; 11 - capac; 12 - caseta cu mostre din sticlă; 13 - termocuplu; 14 - cârlig; 15 - dispozitiv magnetic de pornire; 16 - reglatorul de tensiune; 17 - potențiometrul

Mostrele din sticlă în formă de plăci sau bucăți de formă neregulată sunt introduse într-un cuptor tubular electric (6) situat vertical la temperatura camerei. Cuptorul (6) reprezintă un tub de porțelan (7), pe care este înfășurată o sârmă de nicrom (8).

Spațiul dintre corp (9) și tub (7) este izolat cu azbest (10). Tubul din porțelan (7) din ambele părți este închis cu capace (11). De capacul de sus este fixat un cârlig (14), de care au fost suspendate mostrele din sticlă (12). Încălzirea cuptorului a fost efectuată cu ajutorul regulatorului de tensiune (16).

Temperatura spațiului gazos al cuptorului în apropierea mostrei a fost măsurată cu termocuplu (13). Potențiometrul (17) cu ajutorul dispozitivului magnetic de pornire (15) a reglat temperatura dată cu o eroare absolută maximală de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Viteza de încălzire a mostrelor reprezintă 5-10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [220].

După obținerea temperaturii date în cuptor a fost introdus reagent gazos din butelie (1) prin robinet (2) și rotametrul (4), prin tubul din cauciuc (5) și prin capacul de sus (11). Debitul reagentului gazos a fost controlat și reglat cu un rotametrul (4).

Eroarea relativă maximă a măsurării debitului reagentului gazos n-a depășit  $\pm 3\%$ . La finisarea tratării sticla a fost răcită în cuptorul deconectat cu viteza de 2-5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Mostrele din cuptor au fost scoase la o temperatură ce nu depășea 100  $^{\circ}\text{C}$ .

În baza experimentelor efectuate a fost stabilit următorul regim optim de TTC a mostrelor din sticlele industriale cu reagenți gazoși în condiții de laborator: temperatura – de la 550 la 600  $^{\circ}\text{C}$ , durata – 15 min, cantitatea de reagent pentru o tratare - 0,67 mol [220].

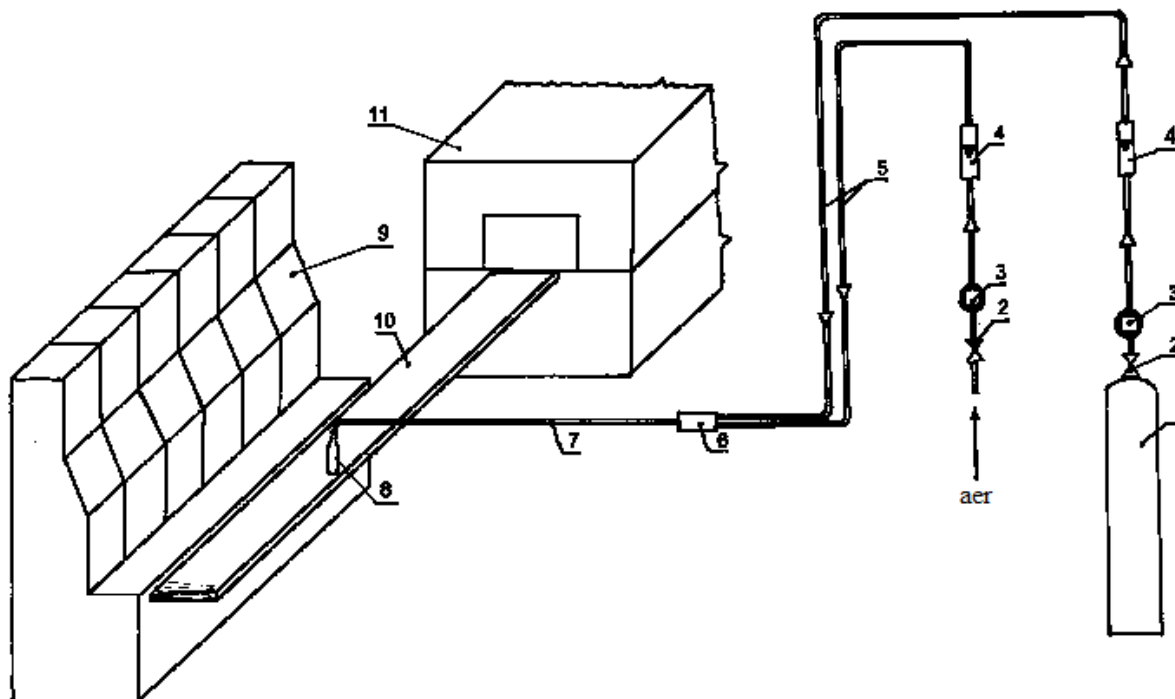
Regimul optim de TTC a ambalajului cu reagenți gazoși în condiții de producere este: temperatura – de la 550 la 650  $^{\circ}\text{C}$ , durata – de la 1 s la 5 s, partea de volum a gazului la un produs (raportul volumului de reagent gazos către capacitatea buteliei sau a borcanului) – aproximativ de 1,0 % [221].

Schema instalației confecționată pentru TTC a produselor industriale din sticlă în condiții industriale este prezentată în fig. 2.2.

La început, pentru TTC a sticlei cu reagenți gazoși au fost determinate în procesul tehnologic de fabricare a ambalajului următoarele etape: suflarea, răcirea, transportarea și recoacerea produselor din sticlă.

Din punct de vedere tehnic și tehnologic mai convenabil este efectuarea experimentelor la etapele de răcire și transportare a ambalajului la cuptorul de recoacere.





**Fig. 2.2. Schema instalației pentru TTC a ambalajului din sticlă cu reagenți gazoși în condiții industriale [221]**

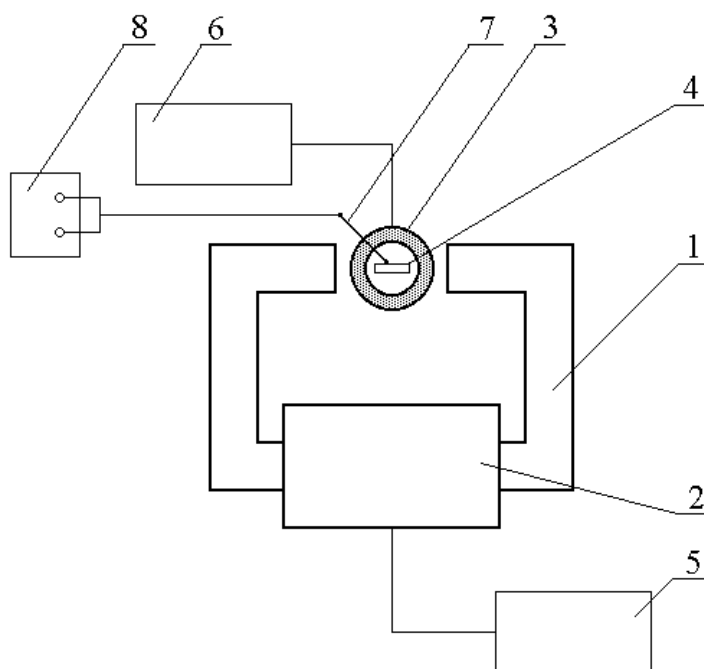
**1 - butelie cu reagent gazos; 2 - robinet; 3 - reductor; 4 - rotamtru; 5 - tub din cauciuc; 6 – amestecător de gaze; 7 – tub de cupru; 8 - butelie; 9 – automat de fasonare; 10 - conveier; 11 – cuptor de recoacere.**

### **2.5. Metode de tratare termomagnetică a sticlei**

În literatura de specialitate pentru obținerea CMC se utilizează electromagneți și magneții solizi [179]. În experimentele promovate pentru crearea CMC a fost folosit un electromagnet construit în laboratorul de Chimie fizică și ecologică a USARB. Schema de structură a instalației experimentale este reprezentată în fig. 2.3.

Instalația constituie din următoarele părți principale: miezul cu o bobină, convertor de curent de rețea în curent continuu, cuptor de încălzire, dispozitive pentru măsurarea și reglarea temperaturii sticlei, senzor cu un dispozitiv pentru măsurarea inducției CMC [138]. Dimensiunile miezului și parametrii de bobină au fost calculate pentru a obține CMC în care MVIM atinge 0,3 T.

Cea mai convenabilă construcție a miezului este cu interstițiul aerian destinat pentru TTM a mostrelor din sticlă în condiții de laborator și de fabricare. Pentru experimentele de laborator, miezul a fost asamblat în așa fel încât interstițiul aerian are dimensiunile 100 x 100 x 100 mm. Aceasta fiind o soluție corectă deoarece mostrele de sticlă intră liber în interstițiul aerian a cuptorului de încălzire. Pentru a efectua experimente în condiții industriale, în dependența de dimensiunea produselor din sticlă, interstițiul aerian se schimbă în direcția creșterii sau scăderii cu ajutorul unor vârfuri speciale [215].



**Fig. 2.3. Schema de structură a instalației pentru tratarea mostrelor din sticlă și a produselor industriale cu CMC [215]**

**1 – miez; 2 – bobină; 3 – cuptor de încălzire; 4 – mostră de sticlă; 5 – reglator de curent; 6 – reglator de tensiune; 7 – termocuplu; 8 – potențiomtru.**

O atenție deosebită a fost acordată metodei de măsurare a parametrilor CEM. Pentru măsurarea MVIM a fost utilizat un sensor calibrat. Măsurările au arătat că în interstițiul aerian al electromagnetului este creat CMC omogen, fiind astfel studiată topologia CMC pentru interstițiul aerian de diferite dimensiuni.

A fost construit un cuptor de încălzire în care mostrele din sticlă sunt încălzite la o temperatură de 800 °C. Procedura TTM al sticlei este următoarea: mostrele în formă de plăci sunt introduse în cuptorul (3) și încălzite la o temperatură dată. Viteza de încălzire a mostrelor din sticlă nu v-a depăși 10 °C/min. Când temperatura necesară este atinsă, atunci cuptorul (3) se

plasează în interstițiul aerian al miezului (1) și mostrele din sticlă se tratează cu CMC. După TTM cuptorul se deconectează și mostrele se răcesc cu viteza de 2-5 °C /min până la temperatura camerei.

Temperatura sticlei (4) a fost măsurată cu termocuplu (7) de gradare CA (cromel-alumel) conectat cu potențiometrul (8) de tip KSP-4. Eroarea absolută de măsurare a temperaturii nu va depăși  $\pm 5$  °C. Viteza de încălzire a sticlei este reglată, folosind reglatorul de tensiune (6). În condiții de fabricare, mostrele din ambalajul din sticlă (borcane, butelii și flacoane) au fost supuse CMC, CMV și CMI.

La SA „Fabrica de sticlă din Florești” produsele din sticlă a fost supus CEM pe transportorul în timpul transportării lor la cuptorul de recoacere. Miezul electromagnetului a fost montat deasupra transportorului în așa fel încât produsele din sticlă să se poată mișca liber prin interstițiul aerian.

Timpul de tratare al produselor din sticlă cu câmpul magnetic uniform a fost de aproximativ 1-2 s, iar temperatura ambalajului în momentul acțiunii CMC a fost de aproximativ 450-550 °C. Valoarea maximă a MVMI a ajuns la 0,25 T.

În unele experimente, produsele din sticlă au fost supuse CMC repetat. Pentru a realiza acest lucru, produsele din sticlă după tratarea cu CMC au fost scoase manual din transportor cu ajutorul dispozitivului special și trecute din nou prin interstițiul aerian al electromagnetului.

Pentru a obține rezultate mai fiabile produsele fără tratare au fost supuse aceleleași proceduri ca și produsele tratate cu CMC dar cu electromagnetul deconectat. Pentru fiecare regimul de tratare cel puțin 20 bucăți de produse au fost supuse CMC.

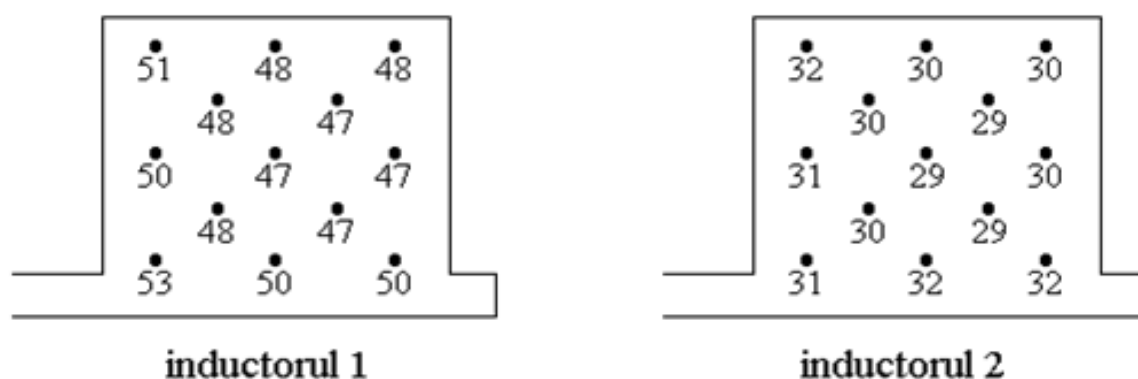
De asemenea, CMV a fost creat cu ajutorul electromagnetului. Procedeu de tratare a mostrelor și produselor din sticlă cu CMV în condiții de laborator și industriale este similar cu tratarea sticlei cu CMC.

Crearea CMI a fost realizată prin descărcarea unui acumulator capacitiv de energie prin inductor. Construcția inductorilor pentru tratarea produselor industriale din sticlă cu CMI în literatură nu este descrisă. Pentru TTM a produselor din sticlă au fost confecționate două inductoare din alamă în laboratorul de Chimie fizică și ecologică a USARB. Inductoarele sunt destinate TTM a produselor de diferite capacități. Pentru a face acest lucru inductorul a fost instalat pe transportor pe care mostrele proaspăt fasonate se transportează la recoacere. Temperatura sticlei în timpul acțiunii CMI a fost de aproximativ 500-550 °C.

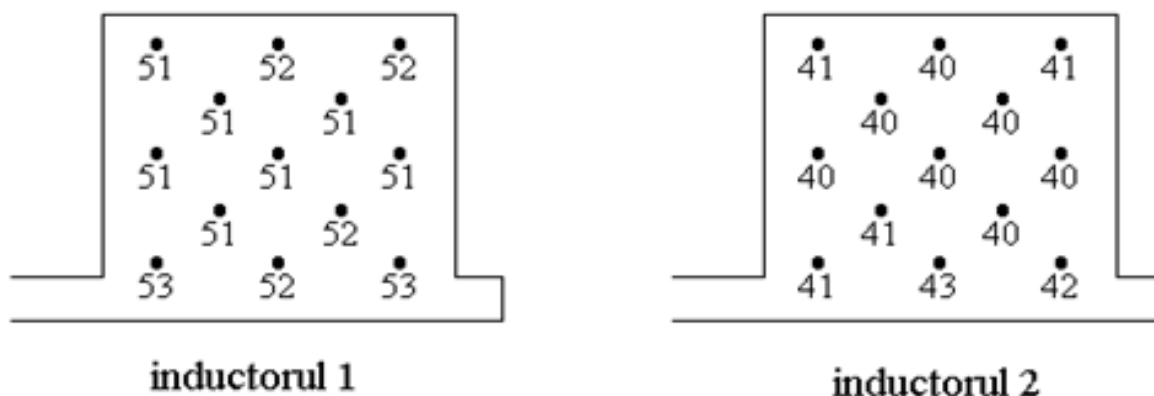
Omogenitatea CMI în inductorii de diferite forme a fost caracterizată prin MVIM. Senzorii industriali pentru măsurarea MVIM nu se produc. La comandă USARB ”Institutul de cercetare științifică a tehnicii de impulsuri” (or. Moscova, Rusia) a elaborat și confecționat un

senzor special pentru cercetarea topologiei CMI în inductori destinați plasării pe liniile tehnologice pentru fabricarea produselor industriale din sticlă. Principiul de funcționare al sensorului se bazează pe transformarea inducției CMI într-un analog electric de tensiune. Eroarea relativă maximă de măsurare a MVIM nu depășește 8,5 %. Măsurările MVIM în inductoare au fost efectuate în condiții de laborator și de producere [138].

Inductorul №1 (mai scurt) este proiectat pentru un asortiment de borcane mici până la 1,5 dm<sup>3</sup>, respectiv inductorul №2 - pentru produsele cu o capacitate de la 0,5 până la 1,5 dm<sup>3</sup>. Măsurările sensorului al CMI au fost înregistrate la o distanță de 35 mm de margini și în mijlocul fiecărui inductor. Rezultatele experimentale sunt prezentate în fig. 2.4 și fig. 2.5.

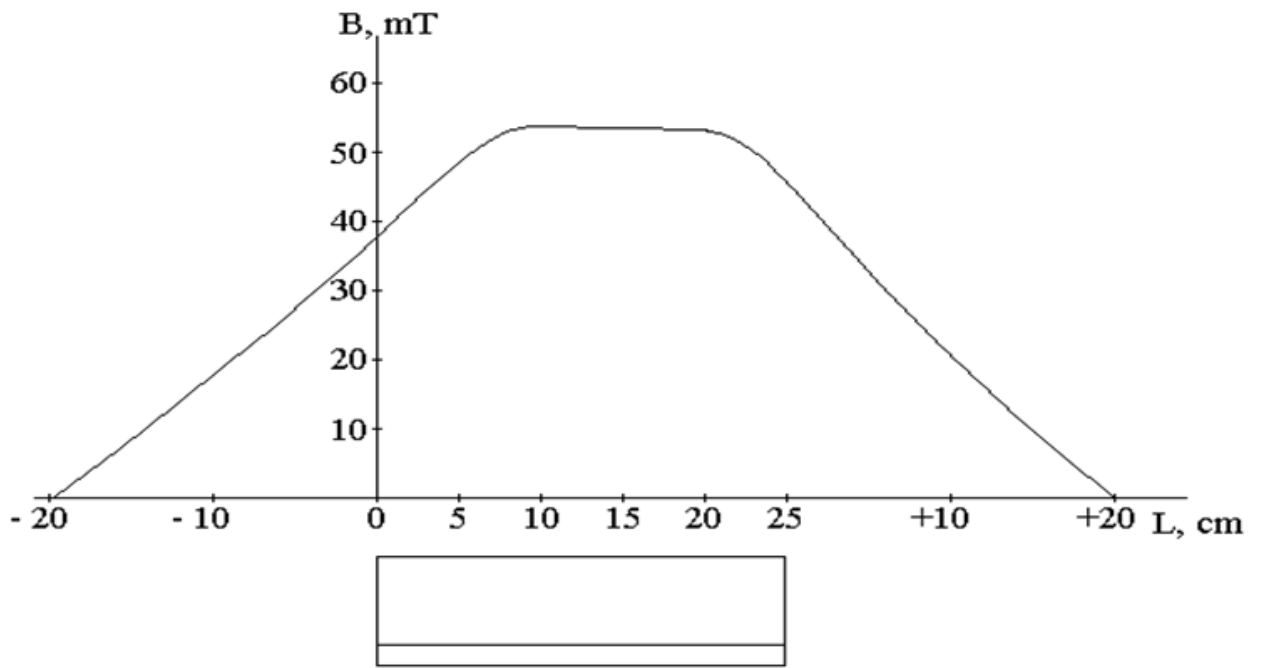


**Fig. 2.4. Valorile MVIM în secțiune transversală ale inductorilor, mT (locul măsurării – distanță de 35 mm de la marginile inductorilor) [138]**

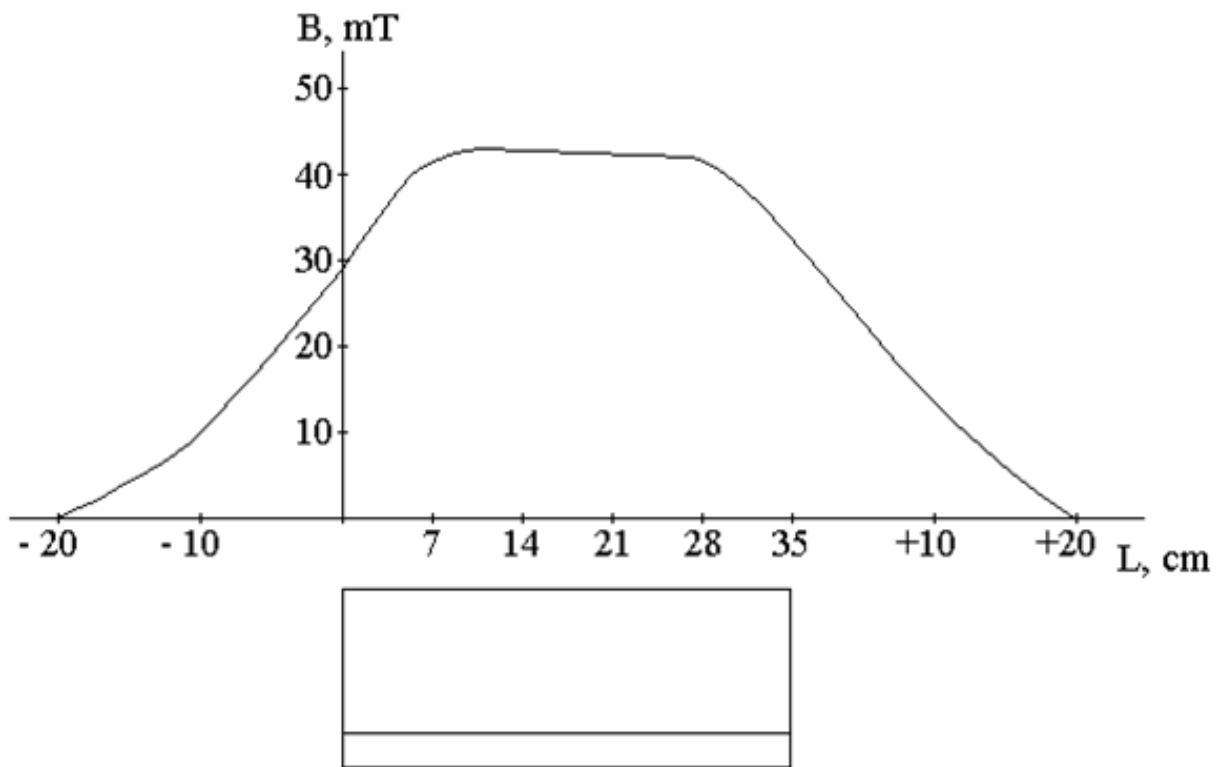


**Fig. 2.5. Valorile MVIM în secțiune transversală ale inductorilor, mT (locul măsurării – mijlocul inductorilor) [138]**

Utilizând datele experimentale din fig. 2.4 și fig. 2.5 este posibil să se stabilească locația zonei cu CMI de înaltă omogenitate pentru fiecare inductor și să se calculeze durata aflării produsului din sticlă în acesta. Odată cu scăderea volumului inductorului, valoarea MVIM crește ceea ce rezultă din valorile prezentate în fig. 2.6 și fig. 2.7. Astfel, în TTM al sticlei este necesar să se măsoare MVIM pentru a determina dimensiunea zonei cu aceeași omogenitatea a CMI.



**Fig. 2.6. Valorile MVIM în secțiune longitudinală a inductorului nr.1 (locul măsurării – centrul secțiunii transversale) [138]**



**Fig. 2.7. Valorile MVIM în secțiune longitudinală a inductorului nr.2 (locul măsurării – centrul secțiunii transversale) [138]**

## 2.6. Metode de determinare a proprietăților fizico-chimice ale sticlei și a produselor din sticlă

### 2.6.1. Metoda de determinare a stabilității la apă a suprafeței interioare la produsele industriale cave din sticlă

Pentru verificarea stabilității la apă a suprafeței interioare a produselor din sticlă anorganică se prelevează mostre care nu au fost expuse anterior în contact cu apa. Înainte de testare, aceste mostre trebuie păstrate timp de cel puțin 30 minute într-o cameră la o temperatură nu mai mică de 18 °C, fiind spălate mai apoi cu apă fierbinte și clătite de 3 ori cu apă distilată. Experimentul se efectuează într-o încăpere fără curent de aer, la o temperatură nu mai mică de 18 °C [192].

Mostrele pregătite se scufundă într-un vas cu apă distilată, proaspăt preparată și se acoperă cu un material inert (hârtie de pergament sau folie de aluminiu) și se scufundă într-un termostat sau un rezervor cu apă care este încălzită până la punctul de fierbere și menținută timp de 60 minute. Fierberea trebuie să fie moderată, fără șocuri. Nivelul apei din termostat sau din rezervor trebuie să se potrivească cu nivelul apei din mostrele analizate. Nu este permisă închiderea ermetică a ultra termostatului sau a rezervorului de apă pentru a elimina presiunea de aburi.

După expirarea timpului de expunere a mostrelor în apa clocotită se scot din termostat sau rezervor și soluția din fiecare mostră se toarnă în vase separate cu capacitatea corespunzătoare a mostrelor analizate.

Soluția se răcește și cu ajutorul pipetei se prelevează câte 50 mL din fiecare vas și se transferă într-un vas cu o capacitate mai mare pentru titrare. Mai apoi se adaugă 2 picături de roșu de metil și se titrează cu o soluție de acid clorhidric cu  $C(\text{HCl})=0,01 \text{ mol/l}$  până la trecerea din culoare galbenă în culoare roză. Se notează volumul de soluție de HCl. Cu aceeași soluție de HCl se titrează mostra martor care este cu apă distilată cu același volum ca și mostrele supuse spre analiză.

Stabilitatea la apă a suprafeței interioare a produselor din sticlă anorganică se determină după formula [191, 193]:

$$X_i = V_i - V, \quad (2.13)$$

unde  $V_i$  – volumul de soluție de HCl utilizat pentru o titrare;  $V$ – volumul de soluție de HCl utilizat pentru titrarea mostrei martor cu apă distilată.

În condiții tehnologice, abaterea indicelui de stabilitate la apă a suprafeței interioare a produselor cave din sticlă anorganică al mostrelor testate, nu trebuie să fie mai mare de 10 % din media aritmetică [193].

### ***2.6.2. Metoda de determinare a proprietăților mecanice ale sticlelor și produselor industriale***

Microduratea sticlei a fost măsurată la microdurimetrul "PMT-3M" conform metodicii tradiționale. În aparat, drept penetrator servește o piramidă de diamant cu baza pătrată – piramida Vickers. Sarcina de încărcare pe penetratorul piramidei din diamant nu depășește 2 N [125, 190, 201, 232].

Înainte încercării unui nou set de mostre se efectuează controlul sensibilității mecanismului de încărcare, utilizând cristalul de clorura de sodiu. Pentru a obține rezultate reproducătoare, viteza încărcăturii în toate experimentele trebuie să fie egală. Aceasta se va obține dacă în toate experimentele efectuate, timpul lansării tijei este egal și alcătuiește 10 s, iar piramida este ținută în mostră 5 s, prin urmare, durata injectării va fi de 15 s.

Fiecărei mostre se aplică 20 de injecții cu piramida de diamant. Pentru obținerea datelor autentice injecțiile se efectuează uniform pe toată suprafața mostrei. Lungimea diagonalei amprentei a fost măsurată de 2 ori.

Calculul microduratei se efectuează conform formulei [201]:

$$H = \frac{1,854 \cdot P}{c^2} \cdot 10^{-6}, \quad (2.14)$$

unde H – microduratea, MPa; P – sarcina aplicată asupra penetratorului, N; c – lungimea diagonalei amprentei, m; 1,854 – coeficientul numeric ce reprezintă dependența de forma geometrică a penetratorului.

Diagonala amprentei se determină în felul următor [201]:

$$C = E \cdot N, \quad (2.15)$$

unde E – valoarea unei diviziuni a scării,  $\mu\text{m}$ ; N – numărul diviziunilor diagonalei amprentei măsurate.

În mod experimental a fost stabilit, că valoarea unei diviziuni a scării pentru microdurimetrul PMT-3M este egală cu 0,31  $\mu\text{m}$ . Eroarea relativă maximă pentru măsurarea microduratei constituie  $\pm 4\%$  [201].

Rezistența la șoc a mostrelor din sticlă de geam a fost determinată cu ajutorul ciocanului pendul PCB-0,4. Abaterea medie pătrată a valorii medii aritmetice din 20 mostre n-a depășit  $\pm 0,6 \text{ kJ/m}^2$  [194, 238].

Pentru măsurarea rezistenței mecanice la încovoiere cu simetrie centrală a mostrelor din sticlă de geam a fost utilizată presa YMM-5. Abaterea medie pătrată a valorii medii aritmetice din 20 mostre n-a depășit  $\pm 20$  MPa [238].

Rezistența mecanică a buteliilor și borcanelor s-a caracterizat prin RPIH. Presiunea s-a ridicat uniform cu ajutorul presei până la distrugerea produsului. Eroarea absolută a măsurării presiunii interne hidrostatice n-a depășit  $\pm 0,01$  MPa [225, 227].

Pentru borcanele au fost determinate RECV și RECP. Viteza de încărcare a mostrelor la presă a alcătuit 20 mm/min. Borcanele au fost aranjate între plăcile de reazem a presei în așa mod ca rostul să fie permanent în una și aceeași poziție. Eroarea absolută a măsurării RECV și RECP nu depășește  $\pm 10$  N. Numărul de borcane pentru o încercare în fiecare lot alcătuiește nu mai puțin de 20 bucăți. Pentru obținerea rezultatelor comparabile, borcanele au fost selectate de la una și aceeași formă [225, 227].

### ***2.6.3. Metoda de determinare a stabilității termice la produsele din sticlă***

Esența metodei conform STAS 13905-2005 [192] este de a crea o diferență de temperatură dată pentru fiecare tip de sticlă. Această metodă de testare a produselor din sticlă nu este utilizată pentru determinarea stabilității termice maxime.

În experimentele efectuate, stabilitatea termică a produselor din sticlă anorganică a fost stabilită după următorii pași [192]:

1. Produsele din sticlă au fost puse într-o casetă și apoi introduse într-o baie cu apă fierbinte, în care au fost ținute timp de 15 min. După aceea, caseta cu produsele din sticlă a fost rapid amplasată într-un rezervor cu apă rece.

2. La sfârșitul testului, produsele din sticlă au fost examinate vizual și produsele distruse sau crăpate au fost îndepărtate din casetă.

Pentru următorul test, temperatura apei calde a fost ridicată cu încă 5 °C, adică diferența de temperatură a crescut. Dacă după controlul repetat nu au fost toate produsele distruse, atunci experimentul a continuat, iar temperatura apei fierbinți a crescut din nou cu 5 °C. Testele au continuat până la distrugerea completă a tuturor produselor din casetă. Numărul de produse din fiecare lot a fost de cel puțin 10 bucăți.

Valoarea maximă a stabilității termice a fost calculată folosind următoarea formulă [227]:

$$\Delta t_{\max} = \frac{\Delta t_1 \cdot n_1 + \Delta t_2 \cdot n_2 + \dots + \Delta t_n \cdot n_n}{n} \quad (2.16)$$



unde  $\Delta t_{\max}$  - stabilitatea termică maximă pentru un lot de produse din sticlă,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$  - diferența de temperatură la care a rezistat numărul de produse din sticlă  $n_1, n_2, \dots, n_n$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $n$  – numărul de produse din casetă înainte de începerea testării.

Temperatura apei din rezervoare poate devia de la valoarea setată cu cel mult  $\pm 1$   $^{\circ}\text{C}$ .

## **2.7. Metode de analiză a straturilor superficiale ale sticlelor industriale și a depunerii de dezalcalinizare**

Pentru cercetarea suprafeței sticlelor anorganice se utilizează câteva zeci de metode fizico-chimice de analiză. Fiecare metodă are domeniile de aplicare și limitele ei. Grosimea stratului analizat la majoritatea metodelor fizico-chimice de analiză de obicei variază de la un strat monomolecular până la  $1 \mu\text{m}$ .

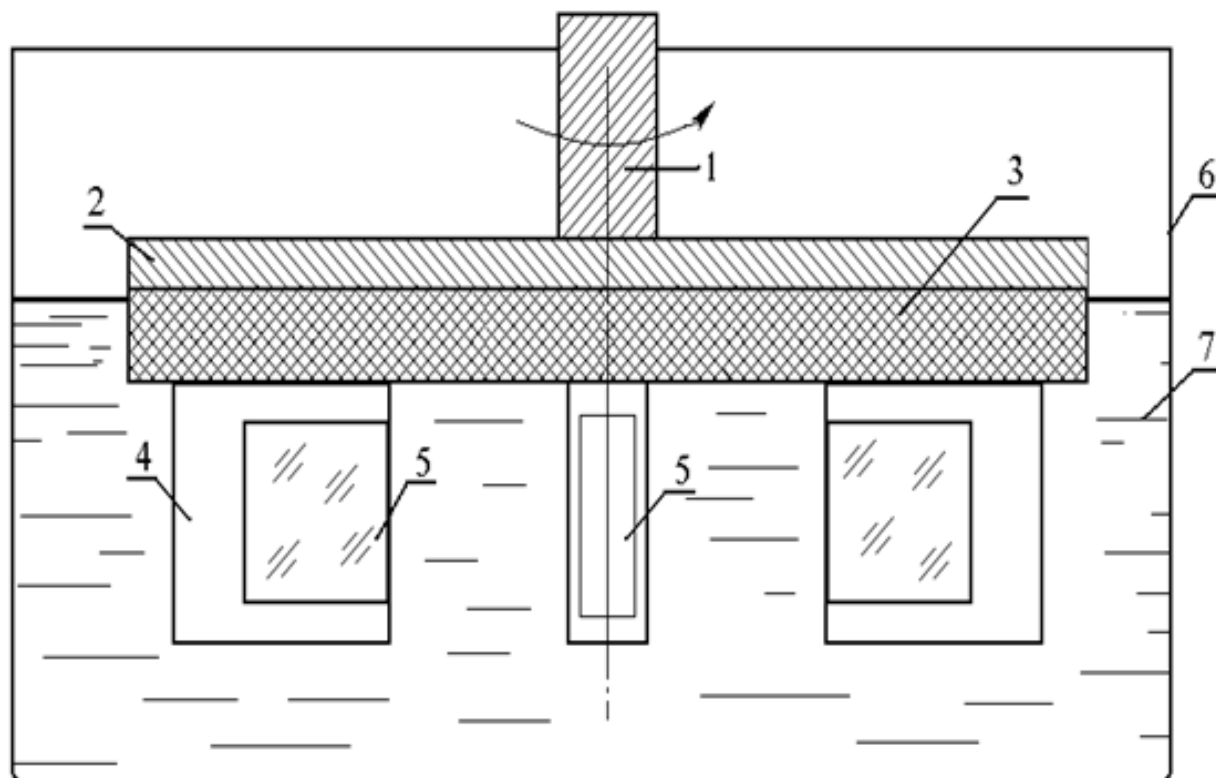
Pentru analiza sticlelor de model binare și ternare la o adâncime de  $20 \mu\text{m}$  și mai mult se aplică metoda secționării cu soluția HF.

Metoda secționării cu soluția HF, pentru prima dată a fost aplicată în analiza sticlelor de model la Universitatea din Budapesta și Universitatea de Stat din Sankt-Petersburg [120, 183, 213]. La USARB, secționarea cu soluție HF se utilizează ca metodă principală de analiză a compoziției și structurii straturilor superficiale ale sticlelor industriale și de model anorganice. Esența metodei constă în dizolvarea secționată a SSS și analiza extractelor obținute după decapare. Metoda HF-secționării a sticlelor industriale în literatură nu este descrisă.

Principiile în baza cărora a fost elaborată metoda HF-secționării a sticlei sunt [24]:

1. Grosimea stratului dizolvat într-o singură decapare trebuie să varieze într-un interval larg – de la câteva sutimi de  $\mu\text{m}$  până la câțiva  $\mu\text{m}$ .
2. Volumul soluției de HF și cantitatea de cationi alcalini și alcalino-pământoși dizolvați, ar trebui să asigure o concentrație care este accesibilă pentru analiza fotometrului cu flacără.
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 deoarece crește brusc eroarea experimentală, însă nu ar trebui să fie mare, deoarece este nevoie de un timp foarte îndelungat pentru realizarea experimentului.
5. În timpul decapării toate suprafețele mostrelor trebuie să fie dizolvate la aceeași viteză.
6. Pentru a preveni comiterea unor greșeli trebuie să fie decapate concomitent nu mai puțin ca trei mostre.
7. Temperatura soluției HF trebuie să fie mai mare decât temperatura camerei.
8. Metoda analizei trebuie să fie accesibilă, inclusiv și pentru fabrica de sticlă.

Pentru decaparea simultană a 3 plăci din sticlă a fost elaborat și confecționat un dispozitiv reprezentat în fig. 2.8.



**Fig. 2.8. Dispozitiv pentru secționarea sticlei cu soluție de HF [24]**

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

Într-un pahar din masă plastică (6) se toarnă 1000 mL de soluție a acidului fluorhidric cu partea de masă 0,1% (7) cu calificativul „chimic pur”, 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 mostrelor din sticlă este unit de arborele 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 la temperatura  $(30\pm 0,5)$  °C. După aceasta amestecătorul se scoate din soluția HF și în caseta (4) imediat se introduc mostre din sticlă (5), iar dispozitivul pentru fixarea mostrelor din sticlă se introduce în paharul cu soluția HF. Se pune în funcțiune motorul electric și se înregistrează timpul decapării mostrelor.

În același timp sunt decapate 3 plăci cu mărimea 33x33x3 mm. Durata unei decapări variază în timpul experimentului și alcătuiește de la 3 la 120 min. Uniformitatea dizolvării sticlei a fost asigurată de rotația mostrelor în soluția HF cu viteza 100 rot/min.

La finalizarea decapării mostrele au fost scoase din casetă, spălate cu apă distilată, uscate, răcite și cântărite la cântarul microanalitic. În unele experimentele efectuate, mostrele au fost decapate în poziție staționară.

Grosimea stratului dizolvat al sticlei se estimează după relația [24, 154]:

$$h = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{S \cdot \rho} \quad (2.17)$$

unde  $h$  – grosimea stratului,  $\mu\text{m}$ ;  $\Delta m$  – pierderile de masă a sticlei, g;  $S$  – suprafața sticlei,  $\text{cm}^2$ ;  $\rho$  - densitatea sticlei,  $\text{g/cm}^3$ .

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

Viteza dizolvării mostrelor se calculează din relația [24]:

$$v = \frac{\Delta m \cdot 100}{S \cdot \tau} \quad (2.18)$$

unde  $v$  – viteza dizolvării sticlei,  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \text{ a suprafeței sticlei} \cdot \text{min})$ ;  $\Delta m$  – pierderile de masă a sticlei, g;  $S$  – suprafața sticlei,  $\text{cm}^2$ ;  $\tau$  – durata decapării, min.

Viteza decapării pentru toate suprafețele mostrelor se presupune egală, deoarece densitatea SSS 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 mostrelor se măsoară concentrația  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  și  $\text{Ca}^{2+}$ , utilizând fotometru cu flacără Flapho 4 și analiza chimică calitativă [24].

Pentru înregistrarea spectrelor de reflecție în infraroșu au fost utilizate plăci din sticlă de geam cu dimensiunile  $60 \times 60 \times 3$  mm. Mostrele din sticlă de geam la început au fost spălate cu alcool etilic și mai departe tratate cu reagenți gazoși. Spectrele în infraroșu au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului în infraroșu UR-20 în domeniul de  $400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ . Eroarea absolută maximă nu depășește  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

Pentru identificarea compoziției a produșilor de reacție a sticlei cu reagenți gazoși au fost utilizați: difractometrul ДРОН-3,0 la radiația  $\text{Cu K}\alpha$ , derivatograful OD-102, microscopul electronic ЭММА-2, microanalizatorul electrono-sondal roentgenospectral MAR și fotometrul cu flacără Flapho 4.

## 2.8. Metode de prelucrare a datelor experimentale

Proprietățile fizico-chimice ale produselor din sticlă industrială se caracterizează printr-o joasă reproductibilitate. În primul rând, pentru proprietățile mecanice (rezistență mecanică, duritatea, fragilitate) și stabilitate termică, are loc o mare împrăștiere a rezultatelor.

Orice măsurare experimentală este însoțită de erori. Exactitatea rezultatului obținut crește odată cu mărirea numărului de mostre. Prelucrarea statistică include, de obicei, calculul a 15-20 de parametri. Interpretarea corectă a datelor experimentale în mare măsură depinde de metoda prelucrării rezultatelor [97, 212, 238].

De exemplu, pentru determinarea microdurității produselor din sticlă de geam a fost realizate pentru o singură mostră, ca minimum 20 de măsurări la care s-au obținut valori diferite, aceste valori sunt indicate în tabelul 2.3. Pentru a obține date mai precise, rezultatele experimentale au fost analizate și prelucrate matematic.

**Tabelul 2.3. Prelucrarea matematică a rezultatelor determinării microdurității sticlei de geam fără tratare**

<b>Nr. de măsurări</b>	<b>Hi, GPa</b>	<b>Hmed-Hi, GPa</b>
1.	4,37	0,15
2.	4,56	-0,04
3.	4,56	-0,04
4.	4,37	0,15
5.	4,76	-0,24
6.	4,37	0,15
7.	4,37	0,15
8.	4,76	-0,24
9.	4,56	-0,04
10.	4,76	-0,24
11.	4,37	0,15
12.	4,37	0,15
13.	4,56	-0,04
14.	4,76	-0,24
15.	4,37	0,15
16.	4,76	-0,24
17.	4,37	0,15
18.	4,56	-0,04
19.	4,37	0,15
20.	4,56	-0,04
<b>Hmed</b>	<b>4,52</b>	<b>+0,45</b> <b>-1,44</b>

Pentru rezultatele obținute este nevoie să calculăm mai mulți parametri statistici, lucru care necesită mult timp. De aceea, a fost elaborat un program special pentru a ușura prelucrarea datelor obținute în urma unui experiment cu mai multe rezultate. Mai sunt și alte programe cu ajutorul cărora putem prelucra datele, dar ele sunt foarte complicate, necesită anumite cunoștințe pentru a le folosi și în plus sunt cu plată. Parametrii statistici pentru măsurarea microdurității a sticlei de geam sunt prezentate în tabelul 2.4.

**Tabelul 2.4. Parametrii statistici pentru microduritatea sticlei de geam**

<b>Nr. d/o</b>	<b>Parametrii statistici</b>	<b>Valoarea</b>
1.	Numărul de mostre testate	20
2.	Valoarea medie aritmetică, GPa	4,52
3.	Deviația standard, GPa	0,16
4.	Cea mai mare eroare posibilă, GPa	0,49
5.	Dispersia, GPa	0,03
6.	Abaterea medie pătrată a rezultatului individual, GPa	0,16
7.	Abaterea medie pătrată a valorii medii aritmetice, GPa	0,04
8.	Coeficientul de variație, %	3,59
9.	Interval de încredere, GPa	0,34
<b>Granițele intervalului de încredere, GPa</b>		
10.	Valoarea minimă:	4,19
11.	Valoarea maximă:	4,86
12.	Mărimea erorii întâmplătoare, GPa	0,08
<b>Intervalul de încredere a preciziei, GPa</b>		
13.	Valoarea minimă:	4,44
14.	Valoarea maximă:	4,60
15.	Eroare probabilă a mărimii separate, GPa	0,11
16.	Eroare probabilă a mărimii mediei aritmetice, GPa	0,03
17.	Măsură de precizie de o singură determinare, GPa	4,42
18.	Măsură de precizie de media aritmetică, GPa	19,8
19.	Eroarea medie absolută după împrăștiere, GPa	0,03
20.	Eroarea relativă a rezultatului determinării microdurității, %	1,77

Acest program a fost utilizat pentru prelucrarea statistică a tuturor datelor obținute la determinarea proprietăților mecanice și stabilității termice a mostrelor din sticlă.

Metodele de realizare a experimentelor au fost elaborate în baza AS. Prin intermediul AS, exact și facil au fost depistate sursele erorii sistematice ale experimentului. Acest lucru duce la o îmbunătățire considerabilă a metodelor experimentului deja cunoscute și la elaborarea altora mai performante.

## Concluzii la capitolul 2

1. În calitate de obiecte de cercetare au fost utilizate: produse industriale din sticlă cu diferită destinație și sticlele de model sintetizate; reagenți gazoși ce conțin RCF și clorură, gaze acide ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$  etc) și amestecuri ce conțin RCF și gaze acide; câmp electric constant și câmp magnetic constant, alternativ și în impuls. Diversitatea obiectelor de cercetare contribuie la studierea multilaterală a fenomenelor fizico-chimice care au loc la interacțiunea sticlelor anorganice cu reagenți gazoși.

2. Metodologia analizei termodinamice de determinare a posibilității interacțiunii sticlei cu gaze acide permite de a elabora reagenți gazoși noi și a determina componenții sticlelor industriale care sunt mai favorabili pentru intensificarea procesului de dezalcalinizare.

3. Pentru TTC cu reagenți gazoși și TTM a sticlelor anorganice au fost elaborate instalații și diferite metode pentru efectuarea experimentelor în condiții de laborator și industriale.

4. Pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale mostrelor și produselor industriale din sticlă, analiza produșilor reacției ale mostrelor cu reagenți gazoși și cercetarea straturilor superficiale ale sticlelor industriale și sintetizate, TTC cu reagenți gazoși și TTM, au fost utilizate diverse metode fizico-chimice standarde și elaborate la USARB.

5. Diversitatea sticlelor și a reagenților gazoși după compoziția chimică și a metodele fizico-chimice de analiză și cercetare a fenomenelor fizico-chimice asigură o conexiune cu conceptele chimiei fizice.

### 3. NATURA DEZALCALINIZĂRII STICLELOR ANORGANICE CU REAGENȚI GAZOȘI CE CONȚIN FLUORURĂ

#### 3.1. Mecanismul de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu reagenți gazoși ce conțin fluorură

Mecanismul de interacțiune chimică a reagenților gazoși de natură diferită cu sticlele industriale și de model anorganice a fost studiat pe două direcții [127, 156]:

1. Identificarea produșilor reacției sticlelor anorganice cu reagenți gazoși.
2. Analiza compoziției și structurii straturilor SSS anorganice TTC cu reagenți gazoși.

Pentru cercetarea mecanismului de dezalcalinizare al sticlelor anorganice cu reagenți gazoși s-au utilizat metodele SIR, difractometria, derivatografia, microscopia electronică, analiza micro rentgenospectrală, secționarea cu soluția de HF, fotometria cu flacără, analiza chimică calitativă și cantitativă etc.

În experimentele efectuate în condiții de laborator și de producere TTC a sticlelor industriale cu reagenți gazoși este însoțită de formarea la suprafața lor a produșilor de reacție sub formă de depunerii. Compoziția produșilor de reacție prezintă interes pentru cercetarea mecanismului de dezalcalinizare ale sticlelor anorganice cu gaze acide.

Metodele de analiză ale depunerilor pot fi divizate în 3 direcții: de fază cu raze X, de ioni și de elemente. O informație mai autentică, referitor la compoziția depunerii are loc atunci când analiza se efectuează fără încălcarea stării naturale a produșilor reacției.

Compoziția produșilor de reacție chimică în experimentele efectuate a fost stabilită cu ajutorul analizei de fază cu raze X, microanalizei electrono-sondale roentgenospectrală, analizei termice, fotometriei cu flacără și analizei chimice calitative [21, 22, 128, 141, 222].

Compoziția de fază a produșilor reacției mai des se determină prin analiza de fază cu raze X, avantajele principale a acestei metode sunt expresivitatea și păstrarea stării naturale a depunerii. Sensibilitatea înaltă a acestei metode permite determinarea tuturor substanțelor chimice ce se găsesc în depunere. Un neajuns esențial al analizei de fază cu raze X este lipsa datelor referitor la prezența compușilor amorfi în componența depunerii.

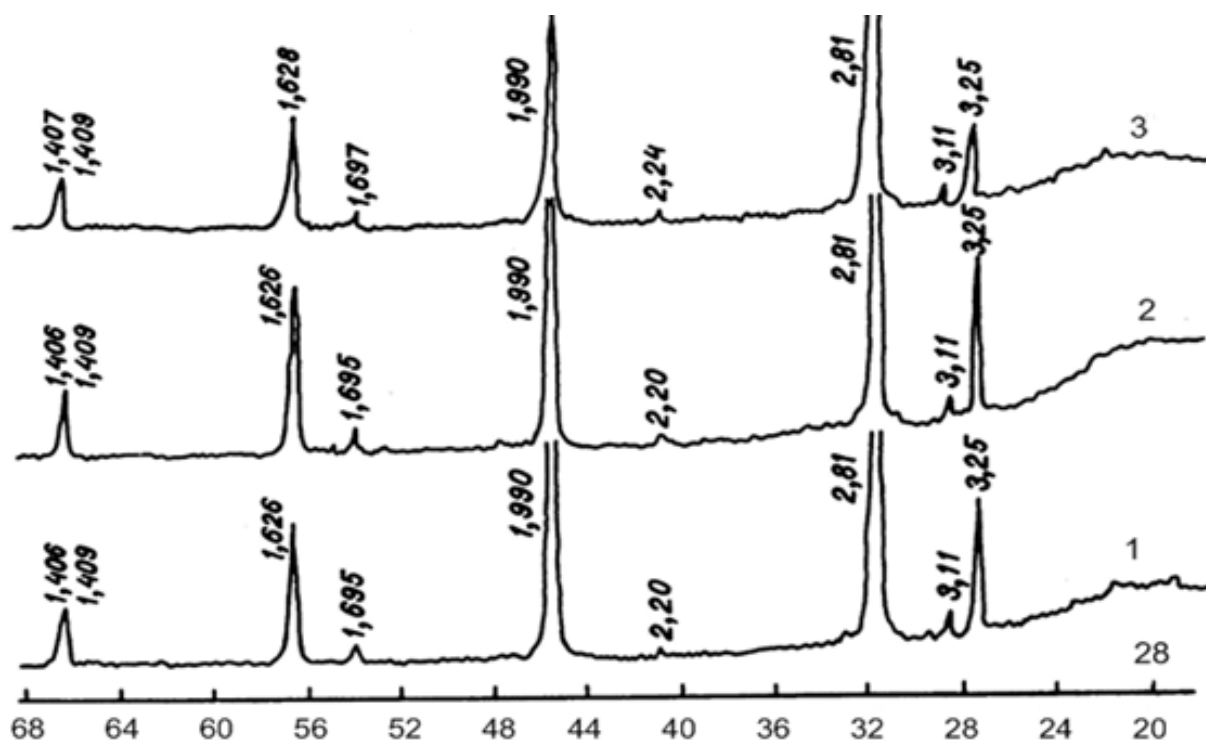
Compoziția elementelor în produșii reacției se determină cu ajutorul microanalizei electrono-sondale roentgenospectrală, a spectroscopiei electronice pentru analiza chimică și a altor metode. Însă, în acest caz lipsește informația despre compoziția substanțelor chimice.

Pentru identificarea ionilor în depunere a fost utilizată analiza chimică calitativă și cantitativă [180].

Au fost efectuate un număr mare de cercetări, referitor la studierea compoziției depunerii, formată la tratarea sticlelor industriale și de model sintetizate cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  (în condiții de laborator și de producere).

La prima etapă de analiză mostrele din sticlă de geam după tratarea cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  au fost utilizate pentru obținerea difractogramelor. La difractograme au fost observate două reflexuri intensive ( $d = 2,81$  și  $1,990 \text{ \AA}$ ), care corespund compusului de  $\text{NaCl}$ . Alte reflexe, din cauza intensității slabe, nu s-au putut descifra. De aceea în continuare, în analize au fost folosite doar praful depunerii scos de pe suprafața sticlei tratate.

Difractogramele prafului depunerii, obținute prin tratarea cu  $\text{CHClF}_2$  a unor sticle industriale sunt prezentate în fig. 3.1.



**Fig. 3.1. Difractogramele depunerii obținute prin tratarea sticlelor industriale cu  $\text{CHClF}_2$  [127, 222] ( $t - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67 \text{ mol}$ ,  $\tau - 15 \text{ min}$ )**

**1 - sticlă de geam; 2 - sticlă de ambalaj decolorată; 3 - sticlă de ambalaj verde.**

Difractogramele conțin cele mai intensive reflexe, care corespund  $\text{NaCl}$  ( $d = 3,25; 2,81; 1,990; 1,695; 1,626; 1,409 \text{ \AA}$ ), iar cele mai slabe -  $\text{KCl}$  ( $d = 3,11; 2,20; 1,406 \text{ \AA}$ ). În baza datelor indicate se poate de făcut concluzia că tratarea sticlei de geam cu  $\text{CHClF}_2$  duce la dezalcalinizarea SSS.



Este important că tot aceleași reflexele intensive conțin difractogramele obținute după tratarea următoarelor produse: difuzorilor din sticlă transparentă decolorată, de culoare roz și lăptoasă; produse pentru menaj din sticlă transparentă decolorată; produse de laborator și medicinale din sticlă transparentă incoloră. Mai mult, pe suprafața sticlei de geam tratată cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  în câmp electric constant se formează doar  $\text{NaCl}$  și  $\text{KCl}$ .

Prin urmare, necătând la diferența semnificativă dintre compozițiile sticlelor industriale și dezacordul dintre condițiile de laborator și cele de producere a TTC, în rezultatul reacției sticlelor industriale cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  se formează aceeași produși chimici.

Corectitudinea acestei concluzii a fost confirmată prin efectuarea microanalizei electrono-sondale roentgenospectrală. În depuneri au fost analizate prezența următoarelor elemente: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, F și Cl (determinarea Na n-a avut loc). Din elementele indicate au fost găsite doar K și Cl (fig. 3.2).

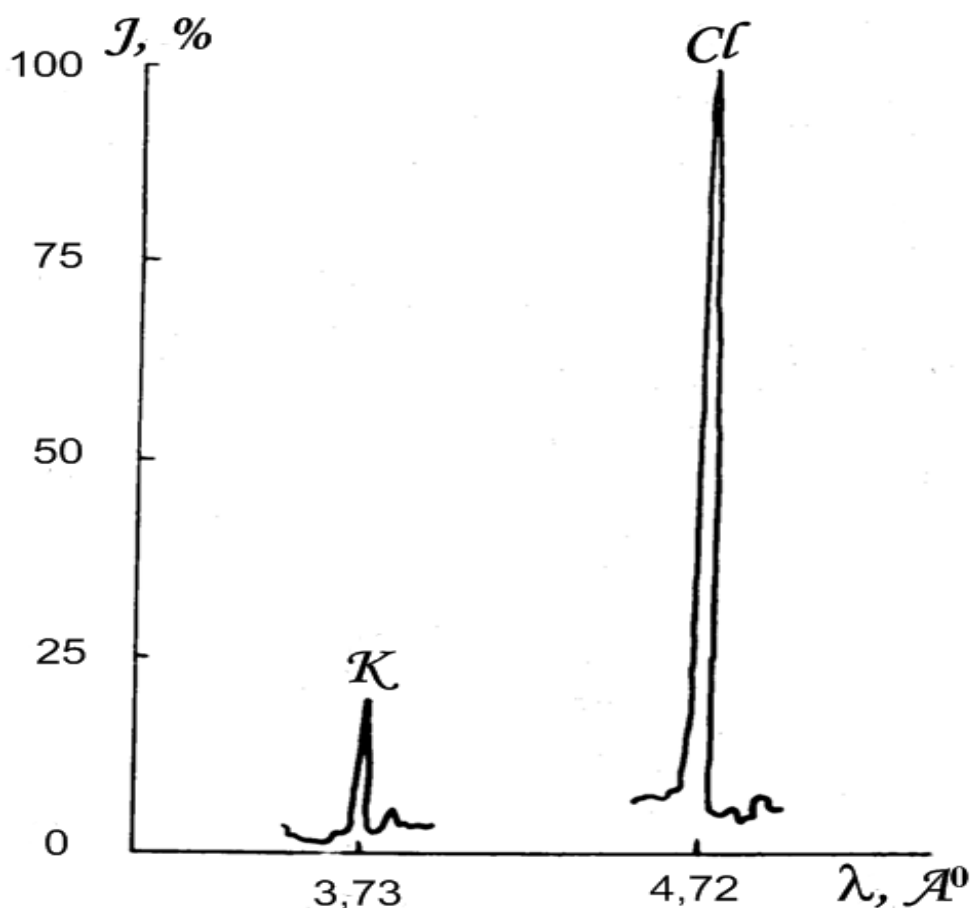
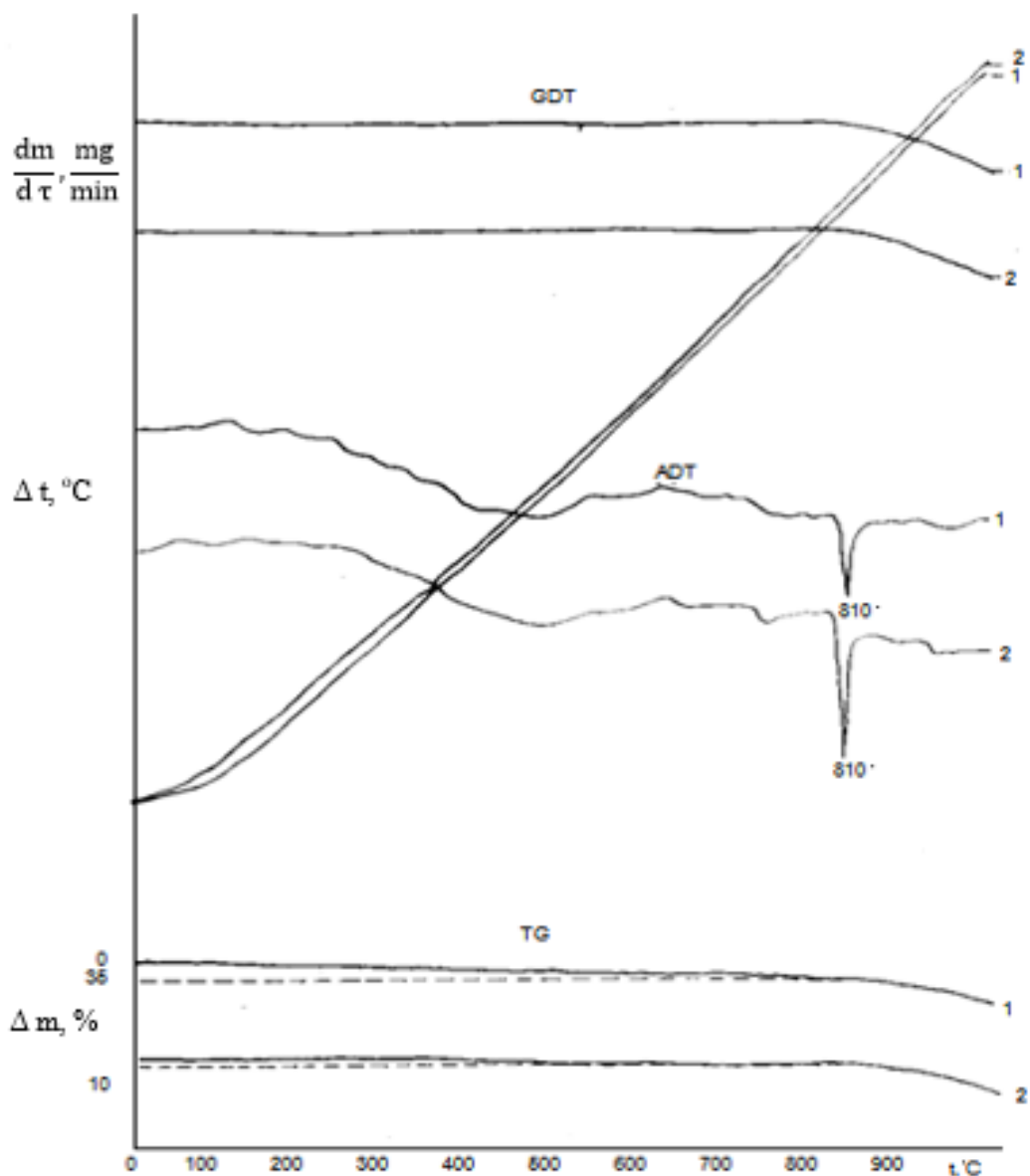


Fig. 3.2. Spectrul microanalizei electrono-sondale roentgenospectrală a depunerii obținute prin tratarea sticlei de ambalaj decolorată cu  $\text{CHClF}_2$  ( $t - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67\text{ mol}$ ,  $\tau - 15\text{ min}$ )

[127]

Pentru controlul posibilei volatilizări a produselor reacției la temperaturi înalte au fost scoase derivatogramele prafului depunerii, obținute prin tratarea sticlei de geam cu  $\text{CHClF}_2$  la temperatura  $600\text{ }^\circ\text{C}$  și a prafului  $\text{NaCl}$  cu calificativul „chimic pur” în calitate de etalon (fig. 3.3).



**Fig. 3.3.** Derivatogramele prafului depunerii, obținute prin tratarea sticlei de geam cu  $\text{CHClF}_2$  ( $t - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67\text{ mol}$ ,  $\tau - 15\text{ min}$ ) (1) și  $\text{NaCl}$  cu calificativul „chimic pur” (2) [127]

Rezultatele obținute confirmă, că ambele substanțe sunt practic identice după compoziție.

Din derivatograme se deduce concluzia despre volatilizarea mică a depunerii, adică la regimurile indicate a TTC al sticlei cu  $\text{CHClF}_2$  practic toată depunerea rămâne pe suprafața mostrelor.

Microanaliza chimică a arătat, că în soluția produșilor reacției ale sticlelor industriale tratate cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  se conține  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  și  $\text{Cl}^-$ . Prezența în produșii reacției ale sticlelor industriale tratate cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  a cationilor de  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$  a fost confirmată cu ajutorul fotometriei cu flacără.

Metodele sus prezentate au fost utilizate și pentru analiza produșilor reacției ale sticlelor de model sintetizate cu  $\text{CHClF}_2$ . În toți produșii reacției a fost depistată prezența doar a  $\text{NaCl}$ .

În așa mod, rezultatele analizei produșilor reacției ale sticlelor industriale și de model sintetizate cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  constată decurgerea procesului de dezalcalinizare analogic dezalcalinizării sticlei cu gaze acide [22, 141, 156].

Interacțiunea sticlei de geam cu  $\text{SO}_2$  în condiții de laborator și de producere (temperatura – de la 300 până la 700 °C) este însoțită de formarea produșilor de reacție sub formă de depunere, compusă, în genere, din  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  cu diferite modifiții și o cantitate neînsemnată de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pe suprafața sticlei. O asemenea compoziție a produșilor de reacție a fost stabilită la tratarea cu  $\text{SO}_2$  a sticlei pentru ambalaj de diferită compoziție, a sticlei transparente pentru menaj și pentru alte feluri de sticle industriale.

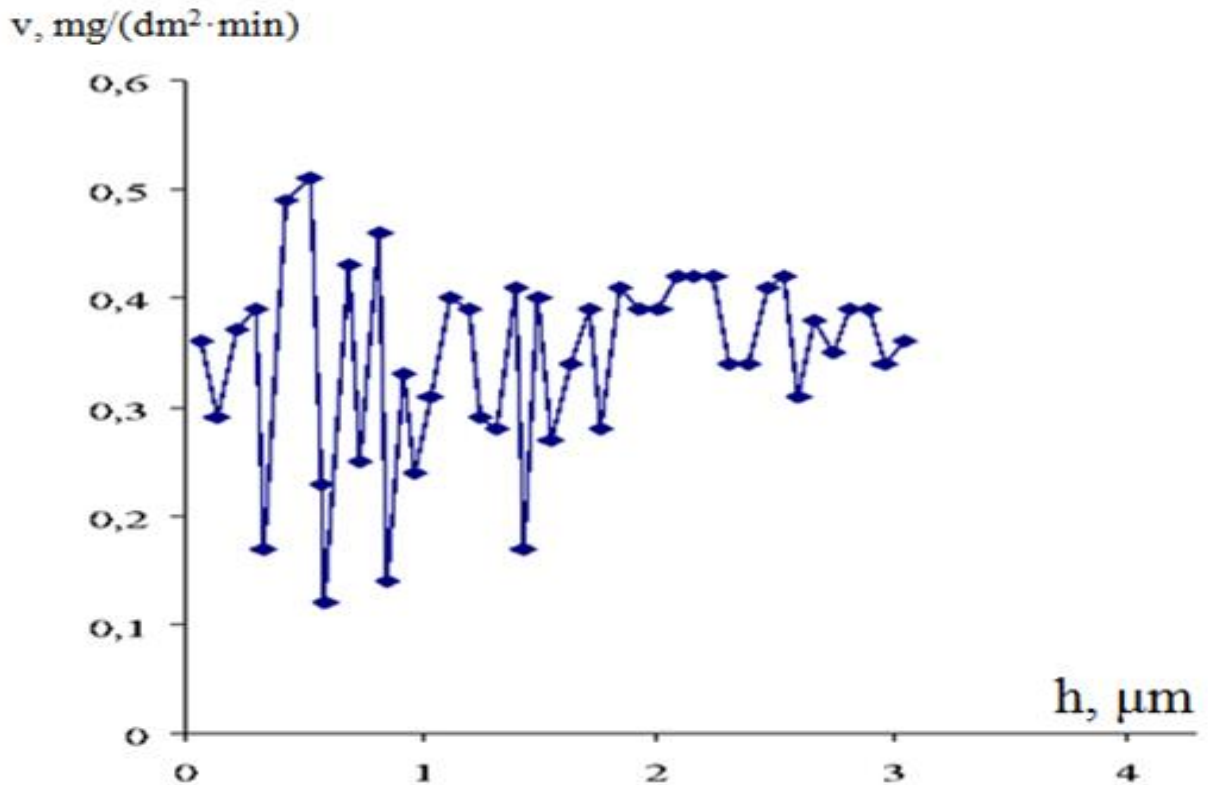
Interacțiunea sticlelor industriale cu  $\text{HCl}$  duce la formarea acelorași compuși, care se obțin la utilizarea  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$ . Influența  $\text{HF}$  asupra sticlelor industriale este însoțită de formarea depunerilor, compuse din  $\text{NaF}$  și  $\text{CaF}_2$ .

În componența produșilor reacției sticlei industriale cu amestecurile de gaze, formate din  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  și  $\text{SO}_2$ , intră, în general,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și într-o cantitate mai mică  $\text{NaCl}$  și  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . În așa mod, interacțiunea chimică a sticlelor industriale și de model sintetizate cu reagenții gazoși sus indicați constă în dezalcalinizarea lor.

Pentru analiza SSS industriale și de model anorganice a fost utilizată metoda secționării cu soluție de  $\text{HF}$ , perfectată în laboratorul de Chimie fizică și ecologică a USARB. Experimentele au arătat că viteza de dizolvare a sticlei în soluția de  $\text{HF}$  depinde de mai mulți factori: compoziția și structura sticlei; omogenitatea mostrei; volumul, concentrația de  $\text{HF}$ , temperatura soluției, condițiile hidrodinamice etc [24, 129, 155, 158, 226].

La început, a fost examinată influența duratei unei decapări asupra vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă. În toate aceste experimente rămân neschimbați următorii factori: temperatura soluției  $\text{HF}$ , volumul și concentrația soluției  $\text{HF}$  și condițiile hidrodinamice. Durata pentru o decapare în cadrul experimentelor a variat de la 5 la 60 min.

În fig. 3.4 este prezentată dependența grafică a influenței vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă de grosimea stratului dizolvat, timp de o decapare cu durata de 5 minute cu soluție  $\text{HF}$ .



**Fig. 3.4. Influența grosimii stratului dizolvat asupra vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă cu soluția HF. Durata unei decapări - 5 min. Mostrele în decursul decapării se aflau în poziție staționară [129].**

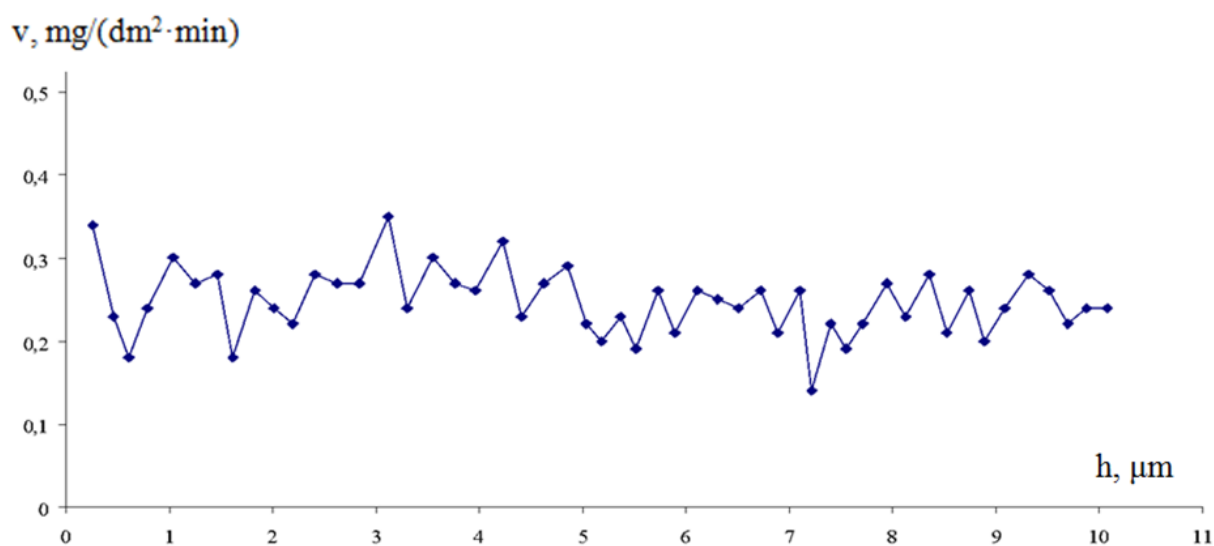
Datele din fig. 3.4 demonstrează că în decursul unei decapări cu durata de 5 minute se dizolvă un strat de sticlă cu grosimea de cca 0,05 μm. Se observă instabilitatea vitezei de dizolvare a sticlei. La fel, împrăștierea datelor vitezei dizolvării sticlei este mare.

În cazul dat, valoarea medie a vitezei de dizolvare a sticlei este de aproximativ 0,35 mg/(dm<sup>2</sup> · min).

Caracterul modificării vitezei de dizolvare a stratului de sticlă dizolvat timp de o decapare cu durata de 20 min este reprezentat în fig. 3.5.

Dependențele grafice din fig. 3.5 diferă în mod semnificativ de cele din fig. 3.4. Odată cu mărirea timpului de decapare, de la 5 minute la 20 minute, rezultatele împrăștierii datelor vitezei dizolvării sticlei a scăzut. În special se observă că cea mai mare valoare a vitezei de dizolvare a sticlei și cea mai mică diferă cel puțin de două ori.

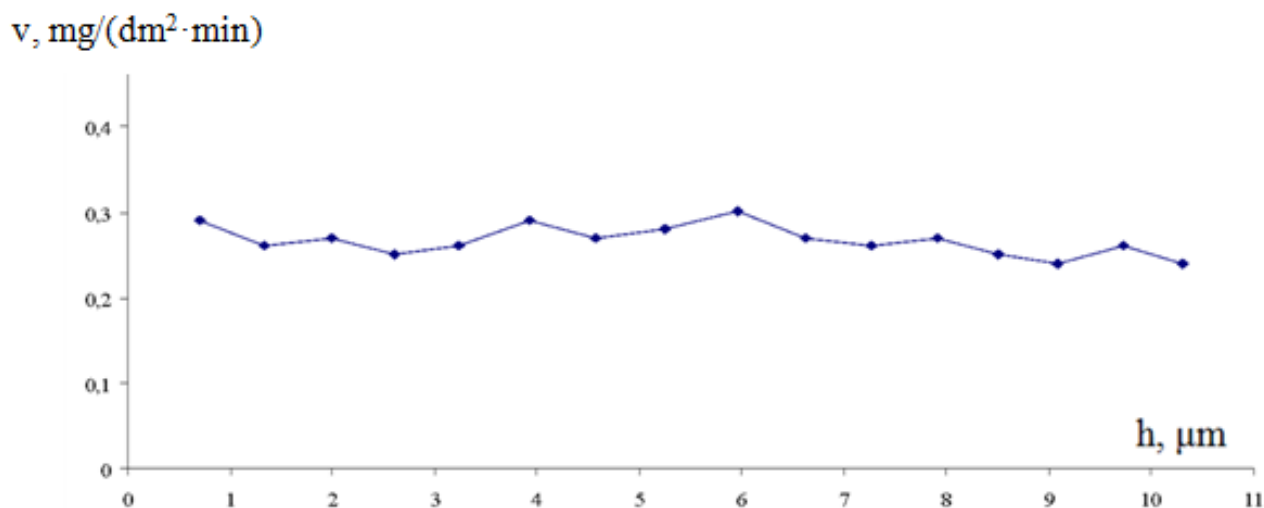
În același timp în experimentul precedent se evidențiază că cea mai mare valoare a vitezei de dizolvare a sticlei, în comparație cu cea mai mică, diferă cel puțin de 5 ori. Grosimea stratului dizolvat al sticlei în decurs de o decapare a crescut până la 0,2 μm.



**Fig. 3.5. Influența grosimii stratului dizolvat asupra vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă cu soluția HF**

**Durata unei decapări - 20 min. Mostrele în decursul decapării se aflau în poziție staționară [129].**

La mărirea ulterioară a duratei unei decapări de până la 60 minute forma dependenței grafice s-a schimbat esențial (fig. 3.6). În general, dependența grafică din fig. 3.6 are o formă mai lină decât dependența grafică din fig. 3.3. Valoarea medie a vitezei de dizolvare a sticlei (cu durata unei decapări de 20 min) este aproximativ de  $0,25 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{min})$ .



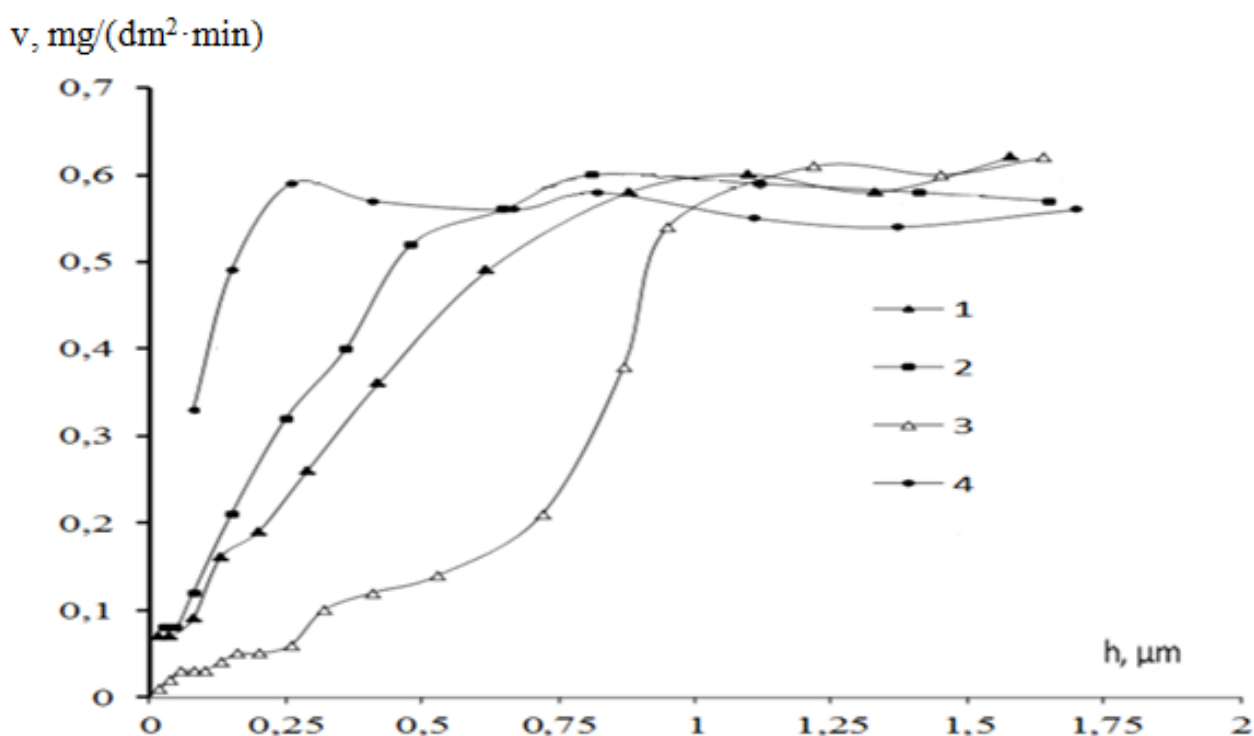
**Fig. 3.6. Influența grosimii stratului dizolvat asupra vitezei de dizolvare a sticlei de culoare verde închisă cu soluția HF [129]. Durata unei decapări - 60 min. Mostrele în decursul decapării se aflau în poziție staționară**

Rezultatele obținute demonstrează o corelație bună cu datele din literatură, în care s-a dovedit prezența structurii stratificate în sticlele industriale [126, 149, 185]. Rezultă că durata optimă a unei decapări pentru sticla de culoare verde închisă este de 20 min. În acest caz, putem estima mai precis grosimea straturilor separate a sticlei.

Structura stratificată a sticlei de culoare verde închisă a fost confirmată și cu ajutorul microscopiei polarizante. Straturile au diferite forme și dimensiuni în diferite locuri ale produsului din sticlă. Rezultatele asemănătoare au fost stabilite și pentru sticlele de geam, de ambalaj transparent, sticle pentru menaj, sticle de iluminare și medicinale.

Datele obținute în urma secționării produselor cu soluția HF fac posibilă estimarea aproximativă a naturii și grosimii straturilor individuale ale sticlei, precum și compararea gradului de eterogenitate al sticlei industriale utilizată în diverse scopuri.

În fig. 3.7 sunt prezentate dependențele vitezei de dizolvare cu soluția HF a mostrelor din sticlă de geam, tratate cu reagenți gazoși, de grosimea stratului dizolvat.



**Fig. 3.7. Influența grosimii stratului dizolvat asupra vitezei de dizolvare cu soluția HF a sticlei de geam tratată cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (1),  $\text{SO}_2$  (2), amestec  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{SO}_2$  în raportul de volum 1:1 (3) și fără tartare (4) [127]**

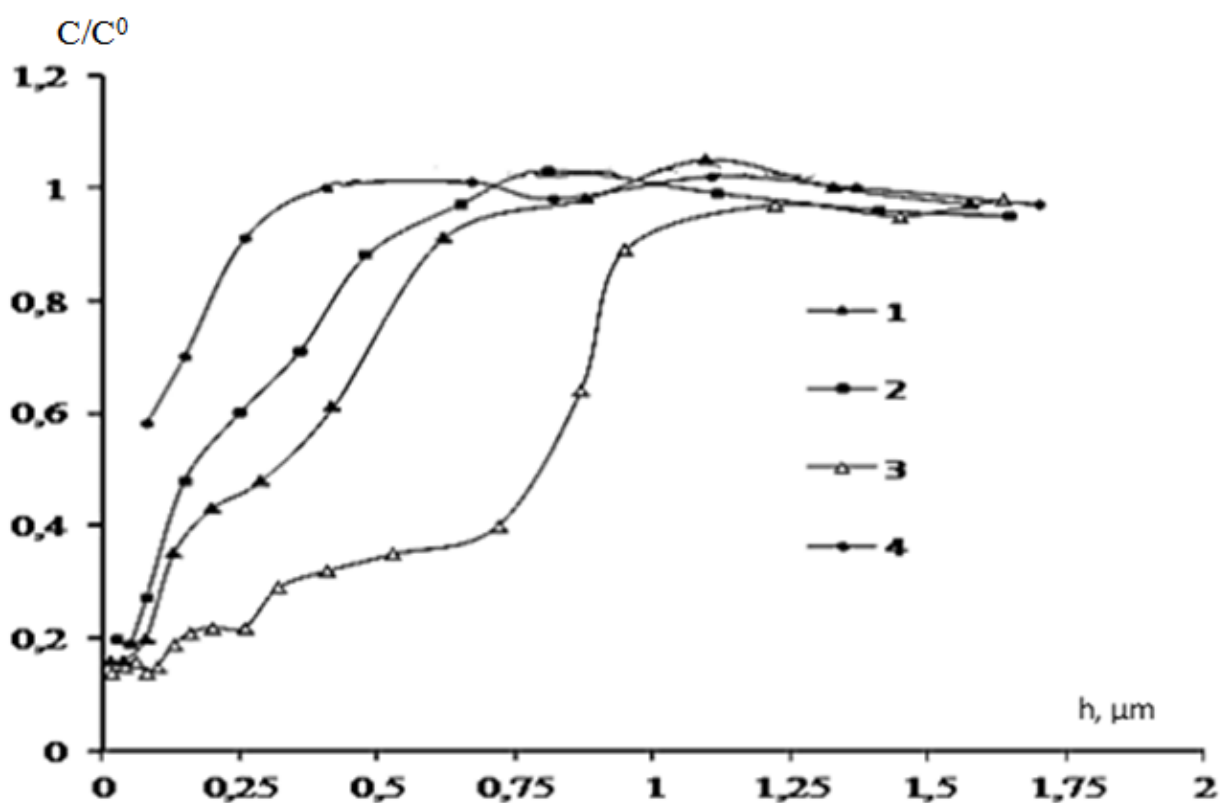
**Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși:**

**$t - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67\text{ mol}$ ,  $\tau - 15\text{ min}$ .**

Datele din fig. 3.7 demonstrează că sticla netratată se dizolvă cu aceeași viteză medie, cu excepția unui strat de pe suprafață de aproximativ  $0,3 \mu\text{m}$  grosime. Acest lucru se datorează faptului că, în procesul de formare a sticlei, metalele alcaline se dezalcalinizează parțial de pe suprafața sa.

Viteza de dizolvare a sticlei TTC cu reagenți gazoși brusci se reduce la o adâncime de aproximativ  $0,8\text{--}1,0 \mu\text{m}$  (dependențele grafice 1–3). Viteza minimă de decapare se înregistrează după ce mostrele sunt tratate cu un amestec de  $\text{SO}_2$  și  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ . Dezalcalinizarea probei din sticlă cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{SO}_2$  luate separat, de asemenea, reduce semnificativ viteza de dizolvare a SSS cu o grosime de aproximativ  $0,8 \mu\text{m}$ .

Cu ajutorul fotometriei cu flacără a fost măsurată concentrația cationilor de  $\text{Na}^+$  în extractele de la decaparea mostrelor cu soluția HF. Dependența concentrației relative a ionilor de  $\text{Na}^+$  în SSS ale sticlei de geam tratată cu reagenți gazoși de grosimea stratului dizolvat cu soluția HF este prezentată în fig. 3.8.



**Fig. 3.8. Dependența concentrației relative a  $\text{Na}^+$   $C/C_0$  a sticlei de geam tratată cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (1),  $\text{SO}_2$  (2), amestec  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{SO}_2$  în raportul de volum 1:1 (3) și fără tratare (4) de grosimea stratului dizolvat cu soluția HF [127]**

**Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși este indicat în fig. 3.7.**

Compararea dependențelor grafice din fig. 3.7 și fig. 3.8 indică prezența unei relații strânse între viteza de dizolvare a SSS și concentrația relativă a cationilor de  $\text{Na}^+$  în aceasta. Cu cât este mai mare concentrația cationilor de  $\text{Na}^+$  în componența SSS, cu atât este mai mare viteza de dizolvare a acestuia.

Dependențele grafice din fig. 3.8 ne demonstrează diferența gradului de dezalcalinizare a mostrelor din sticlă TTC cu reagenți gazoși. Cea mai intensivă dezalcalinizare are loc atunci când pentru TTC se utilizează amestecul de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{SO}_2$  în raportul de volum 1:1. În cazul dat la adâncimea SSS de aproximativ 0,3  $\mu\text{m}$  gradul de dezalcalinizare atinge până la 85 %. Forma profilului concentrației relative de  $\text{Na}^+$  la adâncimea SSS este până la 1  $\mu\text{m}$  și se apropie de forma literei „S”. Așa profil al concentrației cationilor metalelor alcaline se obține pentru sticlele de model tratate cu apă și soluții acide [183, 213].

Pentru mostrele de sticlă TTC separat cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{SO}_2$  profilul concentrației relative de  $\text{Na}^+$  nu se obține sub forma literei „S”.

Astfel, utilizând metoda secționării cu soluție de HF a fost stabilit că interacțiunea sticlei de geam TTC cu reagenți gazoși duce la dezalcalinizare SSS la adâncimea de până la 1  $\mu\text{m}$  cu un grad de dezalcalinizare de până la 85 %.

Metoda secționării cu soluție de HF a fost folosită pentru cercetarea modificărilor compoziției și structurii SSS industriale supuse acțiunii reagenților gazoși și câmpuri electrice și magnetice.

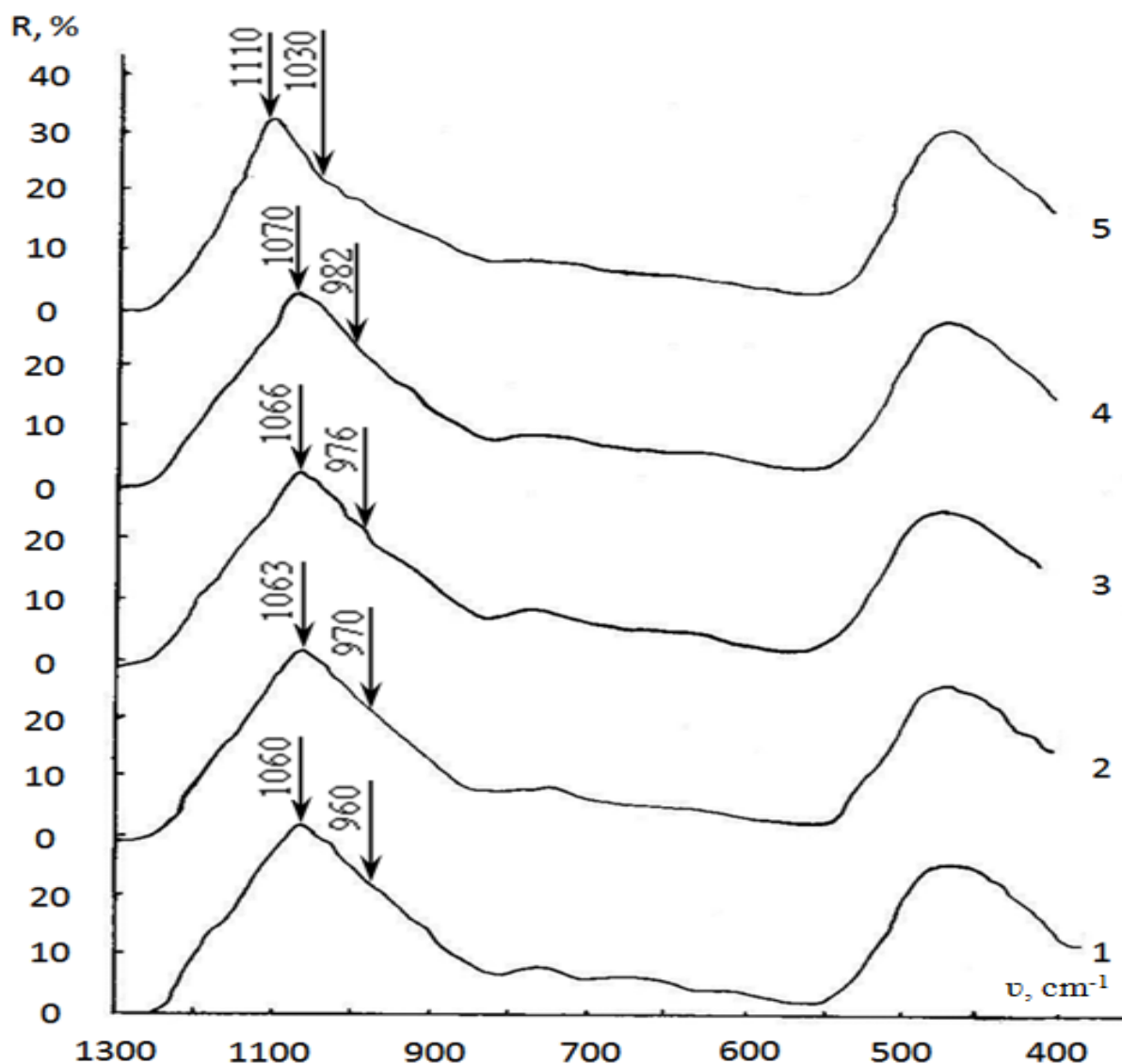
Modificarea compoziției și structurii SSS ale sticlelor industriale TTC cu reagenți gazoși a fost depistată cu ajutorul SIR. Spectrele de reflecție infraroșu ale sticlelor industriale până și după dezalcalinizarea cu gaze acide și RCF se schimbă esențial.

În primul rând, după reacția chimică ale sticlelor industriale TTC cu reagenți gazoși benzile în domeniul de aproximativ 960 și 1060  $\text{cm}^{-1}$  ocupă poziția cu valoarea numărului de undă mai mare, iar aceasta dovedește micșorarea cantității de alcalii în SSS (fig. 3.9).

Este cunoscut faptul [4, 45, 118], că banda spectrului al sticlelor silicatică în domeniul de aproximativ 1060  $\text{cm}^{-1}$  se datorează legăturilor de valență  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Deplasarea bandei date în domeniul cu un număr de undă mai mare indică îmbogățirea SSS cu silice.

Datele din fig. 3.9 demonstrează clar că TTC a mostrelor din sticlă de geam cu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și cu un amestec din  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{SO}_2$  în raportul de volum 1:1, este asociată cu faptul că banda în domeniul de 1060  $\text{cm}^{-1}$  ocupă o poziție cu o valoare a numărului de undă mai mare [127, 128, 139].





**Fig. 3.9. Spectrele de reflecție în infraroșu ale mostrelor din sticlă netratată (1), după tratarea termică suplimentară (2) și TTC cu SO<sub>2</sub> (3), CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (4), cu amestec de SO<sub>2</sub> și CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> într-un raport de volum de 1:1 (5) [156]**

**Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși:  $t - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v - 0,67\text{ mol}$ ,  $\tau - 15\text{ min}$ .**

Modificarea straturilor de suprafață ale sticlelor industriale se explică prin scădere corespunzătoare a componentelor alcaline. Acest lucru este evidențiat de schimbarea poziției benzilor în domeniul de aproximativ  $960\text{ cm}^{-1}$ , care este responsabilă pentru legătura  $\equiv\text{Si-O-Me}$  ( $\text{Me}^+$  este un cation alcalin). Această bandă din spectrele obținute după TTC a mostrelor din sticlă de geam cu reagenți gazoși, ocupă o poziție cu un număr de undă mai mare. S-a dovedit experimental că o astfel de modificare a benzii din spectrele IR pentru sticlele industriale alcaline este cauzată de o scădere a concentrației cationului de  $\text{Na}^+$  în straturile de suprafață ale mostrelor din sticlă [127].

Modificarea benzei în domeniul de aproximativ  $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$  poate fi realizată doar când avem înregistrată un proces intensiv de dezalcalizare a sticlei industriale cu reagenți gazoși, deoarece gradul de modificare a acestei benzi este insuficient pentru măsurarea cantitativă și pentru comparare.

Rezultatele SIR sugerează că TTC cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  este însoțită de dezalcalinizarea SSS industriale. Cel mai mare efect în extracția cationilor de  $\text{Na}^+$  din sticla industrială se obține atunci când se folosesc pentru TTC amestecuri de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{SO}_2$ . Spectrele sticlei tratate cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  sunt identice. Spectrul 2 din fig. 3.9. ilustrează că tratarea termică suplimentară nu a avut aproape niciun efect asupra compoziției și structurii SSS industriale.

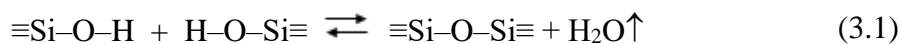
Prin urmare, gradul de modificare a structurii SSS industriale depinde de intensitatea reacției chimice dintre componentele alcaline ale sticlei și reagenții gazoși și nu este legată de difuzia termică a cationului de  $\text{Na}^+$ . În experimentele efectuate, intensitatea dezalcalinizării sticlelor industriale cu RCF este caracterizată de rata de extracție a cationului de  $\text{Me}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  etc) [128].

Natura interacțiunii sticlelor anorganice cu reagenți gazoși depinde de compoziția și structura sticlei, natura reagentului gazos și condițiile exterioare: temperatura, presiunea, umiditatea, prezența impurităților etc. Interacțiunea reagentului gazos cu sticlă se începe cu difuzia moleculelor de gaz spre suprafața mostrei. Dacă moleculele de gaz interacționează cu suprafața sticlei, atunci are loc adsorbția fizică sau chimică. Capacitatea reagentului gazos de a reacționa cu sticla depinde de starea suprafeței mostrei. Suprafața sticlei proaspăt fasonată în starea ferbinte este esențial chimic mai activă, în comparație cu starea ei în condiții obișnuite [128, 220].

Interacțiunea chimică a sticlei cu reagentul gazos are loc în prezența vaporilor de apă, adică în rezultatul difuziei și adsorbției a vaporilor de apă la suprafața mostrei. Moleculele de apă disociază, formând cele mai slabe legături pe suprafața sticlei  $\equiv\text{Si}\text{--OH}$ , iar cationii de hidrogen se întrepătrund în SSS.

La o temperatură mai mare de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  are loc difuzia cationilor alcalini din masa de bază a sticlei spre suprafața ei și schimbul de cationi alcalini cu cationii de hidrogen din mediul gazos. Procesul principal în dezalcalinizarea sticlei constă în reacția chimică a cationilor alcalini cu gazele acide și formarea produșilor reacției la suprafața mostrei. Produșii reacției sau depunerile acoperă suprafața sticlei sau se evaporază în mediul gazos [128, 220].

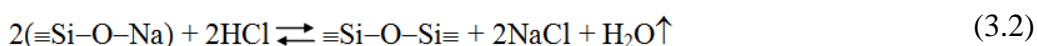
Concomitent au loc și altele fenomenele fizico-chimice. Grupele silanole  $\equiv\text{Si}\text{--OH}$  la temperatura mai mare ca  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se condensează, formând legăturile  $\equiv\text{Si}\text{--O--Si}\equiv$ :



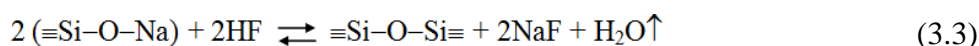
În rezultatul formării legăturilor  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  numărul rupturilor în rețeaua de tetraedre  $[\text{SiO}_4]$  se micșorează și stratul superficial devine mai compact [216], ceea ce este mai favorabil pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale.

Determinând energia de activare a reacției sticlelor industriale cu reagenți gazoși, a fost constatat că în dependența de regimul de TTC energia de activare variază de la 50 până la 120 kJ/mol.

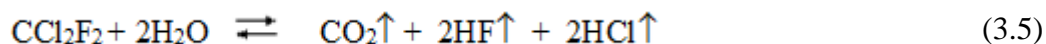
Reacția HCl cu sticla poate fi prezentată astfel [216]:



Interacțiunea HF cu sticla, decurge în două etape și poate fi reprezentată prin următoarele reacții:



Interacțiunea chimică a sticlei cu RCF și clorură, este mai dificil de descris, deoarece câteva reacții decurg concomitent. La început, în timpul acțiunii acestor gaze asupra sticlei încălzite, are loc hidroliza lor la o temperatură mai mare de 300 °C, de exemplu, pentru  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  avem următoarea reacție chimică:



Gazele HF și HCl, care se formează în rezultatul descompunerii  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  în timpul TTC al sticlelor industriale interacționează conform reacțiilor (3.2)-(3.4). În general, procesul de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu gaze acide convențional poate fi divizat în trei stadii principale, ce decurg concomitent. Inițial cationii alcalini  $\text{Me}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) difuzează din masa de bază a sticlei spre suprafața ei. Apoi are loc schimbul dintre  $\text{Me}^+$  din sticlă cu  $\text{H}^+$  din mediul gazos. Coeficientul efectiv de difuzie a  $\text{Na}^+$  pentru procesul de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  variază de la  $2 \cdot 10^{-12}$  la  $3 \cdot 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . În faza finală, cationii alcalini reacționează cu gazele acide. Produșii reacției acoperă suprafața sticlei sub formă de depunere sau se evaporază în mediul gazos [216].

### **3.2. Proprietățile fizico-chimice ale sticlelor industriale tratate cu reagenți gazoși ce conțin fluorură**

Proprietățile fizico-chimice ale produselor din sticla industrială tratate cu RCF sunt: mecanice (rezistența la compresiune, rezistența la șoc, microduritatea), termice (stabilitatea termică) și chimice

(stabilitatea la apă și acizi). În condiții de fabricare a ambalajului din sticlă (buteliile, borcanele și flacoanele) TTC cu reagenți gazoși a fost efectuată la etapele suflării curate și răcirii, la conveier în timpul transportării produselor spre cuptorul de recoacere și în timpul recoacerii. Experimentele au fost efectuate la Fabrica de sticlă din Florești.

În majoritatea cazurilor în timpul TTC al suprafețelor interioare al buteliilor se formau depuneri de dezalcalinizare. Drept criteriu de decurgere a reacției dintre sticlă și reagenți gazoși servește apariția depunerilor de dezalcalinizare pe suprafața mostrelor. Cu cât depunerile sunt mai intensive, cu atât este mai evident efectul de creștere a stabilității chimice a sticlei [128].

Unele rezultate ale experimentelor pentru TTC a buteliilor din sticlă transparentă incoloră sunt prezentate în tabelul 3.1.

**Tabelul 3.1. Stabilitatea la apă a buteliilor pentru suc cu capacitatea 0,5 L tratate cu reagenți gazoși [127, 152, 221, 228]**

Reagent gazos	Consumul de gaz pentru o butelie, mL	Partea de volum a gazului, %	Stabilitatea la apă a sticlei, mg Na <sub>2</sub> O	Caracterul depunerii de dezalcalinizare
SO <sub>2</sub>	0,5	0,1	0,072	Urme
	5,0	1,0	0,045	Neînsemnat
	25	5,0	0,060	Intensiv
NO <sub>2</sub>	0,5	0,1	0,093	Lipsesc
	25	5,0	0,060	Urme
HCl	0,5	0,1	0,038	Urme
	5,0	1,0	0,000	Intensiv
	25	5,0	0,012	Strat ars
HF	0,5	0,1	0,000	Urme
	5,0	1,0	0,015	Intensiv
	25	5,0	0,020	Strat ars
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2,5	0,5	0,000	Intensiv
	5,0	1,0	0,012	Strat ars
	25	5,0	0,018	Strat ars
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> (1:1)	0,10	0,02	0,087	Lipsesc
	0,25	0,25	0,012	Intensiv
	0,5	0,5	0,000	Intensiv
	5,0	5,0	0,025	Strat ars
Fără TTC	-	-	0,096	-

Este cunoscut faptul că în stare încălzită (la temperatura mai mare ca 500 °C) mobilitatea particulelor structurale în sticlă crește și, corespunzător, se schimbă proprietățile fizico-chimice ale lor [43, 71, 164, 186]. Din acest punct de vedere este necesar de a determina proprietățile fizico-chimice ale sticlelor după tratarea termică repetată.

Rezultatele privind rezistența mecanică statică obținute pentru sticla de geam TTC cu reagenți gazoși la temperatura 550 °C sunt prezentate în tabelul 3.2.

**Tabelul 3.2. Rezistența mecanică la ÎSC a sticlei de geam TTC cu reagenți gazoși. Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși: t – 600 °C, v – 0,67 mol, τ – 15 min [223]**

Reagent gazos	Rezistența mecanică, MPa				S, MPa	W, %	Sporirea rezistenței mecanice $\Delta\sigma_{med}$ , %
	$\sigma_{med}$ .	$\sigma_{min}$	$\sigma_{max}$	$\sigma_{prob.}$			
–	174	37	357	142	60	37,1	–
SO <sub>2</sub>	283	56	563	259	82	32,9	63
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	295	67	587	275	85	33,4	70
HCl	290	65	611	267	78	33,1	67

Datele din tabelul 3.2 demonstrează o creștere esențială a rezistenței mecanice a sticlei de geam, TTC cu reagenți gazoși. Toți trei reagenți măresc rezistența mecanică a sticlei cu 60-70 %. Este cunoscut faptul că rezistența mecanică reală a sticlei trebuie apreciată după valoarea minimă a ei [186].

Dezalcalinizarea sticlei cu reagenți gazoși îmbunătățește rezistența mecanică minimă de la 50 până la 80 %, în dependență de tipul sticlei supuse TTC cu RCF. Coeficientul de variație W la sticla dezalcalinizată cu reagenți gazoși are practic tot aceeași valoare ca și la sticla fără TTC. Valoarea abaterii medii pătratică corectată a unor rezultate (standard) S este mai mare la mostrele supuse TTC.

Rezultate similare au fost obținute pentru determinarea rezistenței la șoc a sticlei TTC cu reagenți gazoși. Valorile minime, medii și maxime a rezistenței la șoc pentru sticla de geam TTC cu reagenți gazoși sunt prezentate în tabelul 3.3.

**Tabelul 3.3. Rezistența la șoc a sticlei de geam TTC cu reagenți gazoși [223]**

**Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși: t – 550 °C, v – 0,67 mol, τ – 15 min.**

Reagent gazos	Rezistența la șoc, kJ/m <sup>2</sup>			S, kJ/m <sup>2</sup>	W, %	Sporirea rezistenței mecanice $\Delta\sigma_{med}$ , %
	$\alpha_{med}$ .	$\alpha_{min}$	$\alpha_{max}$			
–	2,7	0,9	5,4	1,1	34,0	–
SO <sub>2</sub>	4,6	2,3	8,8	1,6	34,3	70
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	4,4	2,5	8,3	1,3	32,4	63
CHClF <sub>2</sub>	4,3	2,6	8,1	1,5	33,1	60
HCl	4,5	2,4	8,4	1,3	35,2	67
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub>	4,4	2,5	7,9	1,4	34,9	63
CHClF <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub>	4,5	2,5	8,2	1,5	34,4	67
CO <sub>2</sub>	2,8	1,0	5,6	1,1	36,2	3
Tratare termică repetată	2,8	1,1	5,9	1,2	38,1	3

Din datele tabelului 3.3 se evidențiază că TTC a sticlei de geam cu SO<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, HCl și amestecuri de reagenți gazoși sporește rezistența la șoc, crește nu doar valoarea cea medie și maximă, dar și valoarea minimă de două ori.

Tratarea sticlei de geam cu CO<sub>2</sub> la temperatura de 600 °C nu a schimbat rezistența la șoc a ei. Sporirea rezistenței la șoc a sticlei de geam nu are legătură cu coeficientul de variație W. Valoarea abaterii medie pătratică corectată a unor rezultate (standard) S după dezalcalinizarea sticlei crește. A fost determinat că odată cu creșterea temperaturii TTC, rezistența la șoc la fel se îmbunătățește.

Regimul optim de TTC a produselor industriale din sticlă cu reagenți gazoși în condiții de laborator este următorul: temperatura – de la 550 până la 600 °C, durata tratării – 15 minute, volumul reagentului gazos pentru o tratare – 25 L.

Legități similare au fost stabilite pentru TTC al buteliilor, borcanelor și flacoanelor din sticlă cu diferite compoziții (transparentă, verde - închisă, brună), atât în condiții de laborator, cât și de producere.

Pentru fiecare regim de tratare s-au încercat nu mai puțin de 20 de produse. Tratarea suprafețelor interioare a produselor din sticlă cu SO<sub>2</sub> și gaze ce conțin fluorură nu schimbă esențial RPIH, din cauză dată mai departe au fost tratate suprafețele exterioare a borcanelor și buteliilor. Dezalcalinizarea buteliilor și borcanelor cu SO<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> și HCl aproximativ în aceeași măsură mărește rezistența mecanică a acestora - valoarea medie crește de la 10 la 15 %. Modificarea suprafețelor borcanelor cu gaze ce conțin fluorură sporește nivelul mediu al rezistenței mecanice de la 15 la 20 %.

Suplimentar borcanele au fost încercate la RECV a produsului din sticlă și la RECP. Influența regimului de tratare cu gaze a borcanelor cu capacitatea de 0,35 L la RECP este prezentată în tabelul 3.4.

**Tabelul 3.4. Rezistența mecanică a borcanelor TTC cu reagenți gazoși [223]**

Regimul de tratare a sticlei	Rezistența la efort de compresiune, kN			Sporirea rezistenței la efort de compresiune, ΔPmed, %
	Pmin	Pmax	Pmed	
Fără tratare	1,93	3,92	2,61	–
Dezalcalinizare cu SO <sub>2</sub>	2,47	3,82	3,07	17,6
Dezalcalinizare cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2,64	3,95	3,16	21,1

Deci, TTC al ambalajului din sticlă cu reagenți gazoși mărește rezistența mecanică a acestora în mediu de la 10 la 25 %, totodată nivelul minimal al rezistenței crește mai mult și anume până la 40 %, ce este deosebit de important [186].

Aproximativ, o îmbunătățire analogică a rezistenței mecanice se obține la acoperirea ambalajului cu diferiți compuși [195]. Nivelul atins de sporire a rezistenței mecanice (tabelul 3.4) va permite de a micșora pierderile ambalajului din sticlă de câteva ori, atât la confecționarea, transportarea, cât și la ambalarea produselor alimentare. În afară de aceasta, sporirea nivelului minim al rezistenței mecanice a produselor din sticlă va permite de a micșora întreruperile în lucru a utilajului de ambalare cu o productivitate înaltă.

La etapa de producere, transportare și exploatare, ambalajul din sticlă este supus acțiunii sarcinilor mecanice în rezultatul cărora se defectează suprafața sticlei, în particular, apar rosături.

La borcanele tratate cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  RECV se deosebește de rezistența produselor netratate (în limita erorii experimentului). Aprecierea rezistenței sticlei față de defectare poate fi efectuată cu ajutorul microdurității, care a fost măsurată cu microdurimetru PMT-3M.

Dezalcalinizarea sticlei de ambalaj cu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  și  $\text{HF}$ , cu gaze ce conțin fluorură și amestecuri de gaze mărește microduratea de la 10 la 15 %. Între sporirea microdurității și efectul măririi rezistenței la apă a sticlei se stabilește o legătură strânsă. La o dezalcalinizare intensivă a ambalajului cu reagenți gazoși se observă o sporire mai înaltă a rezistenței la apă și a microdurității sticlei.

Influența temperaturii TTC a mostrelor din sticlă de ambalaj cu  $\text{CHClF}_2$  este reprezentată în tabelul 3.5.

**Tabelul 3.5. Microduratea sticlei de ambalaj TTC cu  $\text{CHClF}_2$  [20, 232]**

**Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși:  $t - 600^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67$  mol,  $\tau - 15$  min.**

Temperatura, $^\circ\text{C}$	Microduratea, GPa	Creșterea microdurității, %
20	3,54	-
300	3,57	0,8
400	3,68	4,0
500	3,82	7,9
600	4,03	13,8

Datele din tabelul 3.5 demonstrează că odată cu creșterea temperaturii TTC cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  a produselor din sticlă de ambalaj crește și microduratea acestora. Grosimea orientativă a stratului dezalcalinizat a fost apreciată în baza măsurării microdurității și alcătuieste aproximativ

1 µm. Evident urmează, că dezalcalinizarea sticlei de ambalaj cu medii active gazoase provoacă compactarea stratului superficial, ceea ce duce la micşorarea defectării suprafeţelor produselor din sticlă.

Influenţa TTC cu reagenţi gazoşi asupra stabilităţii termice a buteliilor este prezentată în tabelul 3.6.

**Tabelul 3.6. Stabilitatea termică a buteliilor pentru suc cu capacitatea 0,5 L TTC cu reagenţi gazoşi [204]**

Reagent gazos	Stabilitatea termică, °C	Creşterea stabilităţii termice, %
Fără tratare	45	-
Dezalcalinizare cu SO <sub>2</sub>	48	6,7
Dezalcalinizare cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	50	11,1

Experimentele au arătat că după TTC cu gaze acide stabilitatea termică a ambalajului din sticlă se măreşte de la 7 la 11 %.

La încercarea determinării termostabilităţii a produselor netratate acestea crăpau mai frecvent pe corp, în acelaşi timp buteliile şi borcanele dezalcalinizate cu reagenţi gazoşi se distrugau doar la fundul ambalajului, întrucât la suflarea exterioară a produselor fundul ambalajului din sticlă nu se trata. Aceasta confirmă faptul că îmbunătăţirea proprietăţilor ambalajului din sticlă are legătură cu TTC cu reagenţi gazoşi.

Rezultatele obţinute la cercetarea stabilităţii chimice a ambalajului din sticlă tratate cu reagenţi gazoşi corelează cu datele prezente în literatură [195], iar argumentarea creşterii rezistenţei mecanice a buteliilor şi stabilităţii termice ale acestora la recoacerea în atmosfera gazelor de ardere a fost făcută încă de C. J. Peddle [94].

Măsurarea microdurităţii sticlei de ambalaj, dezalcalinizată cu diferiţi reagenţi gazoşi pentru prima dată a fost efectuată în cadrul Laboratorului ştiinţific „Chimie fizică şi ecologică” a USARB. Eficacitatea sporirii proprietăţilor de exploatare a ambalajului din sticlă TTC cu reagenţi gazoşi se compară cu TTM [179, 215, 217], cu schimbul ionic din faza solidă [195], cu acoperirea prin depunere cu SnO<sub>2</sub> [186].

După tratarea mostrelor din sticlă cu CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> şi CHClF<sub>2</sub>, proprietăţile chimice (stabilitatea la apă şi acizi) sporesc de zeci de ori, proprietăţile mecanice (rezistenţă mecanică la ÎSC, rezistenţă la şoc, RPIH, RECV şi la RECP) – se îmbunătăţesc cu 20-70 %, iar microduritatea şi stabilitatea termică creşte cu 10-20 % [156].



### 3.3. Intensificarea procesului de dezalcalinizare ale sticlelor industriale cu reagenți gazoși ce conțin fluorură

Analiza proprietăților fizico-chimice ale mostrelor din sticlă și a produselor industriale TTC cu reagenți gazoși a arătat că dezalcalinizarea intensivă duce la obținerea unui efect mai înalt. În lucrările anterioare, intensitatea dezalcalinizării sticlelor industriale și de model sintetizate cu gazele acide a fost caracterizată prin masa produșilor de reacție care s-au format pe suprafețele acestora [12, 17, 187]. Această metodă are dezavantaje semnificative. În primul rând, este imposibil să se compare capacitatea de reacționare a diferitor reagenți gazoși cu sticla care are aceeași compoziție, deoarece produșii de interacțiune au compoziții chimice și de fază diferite. În al doilea rând, este imposibil de comparat datele obținute pentru diferite durate de tratare a sticlei cu gaze acide. În literatură lipsesc criteriile de estimare a intensității dezalcalinizării sticlelor anorganice cu gazele acide.

În urma experimentelor efectuate, au fost elaborate următoarele criterii pentru evaluarea intensității dezalcalinizării sticlelor anorganice cu gaze acide:

- 1) utilizarea datelor privind compoziția depunerii de dezalcalinizare și caracteristicile acesteia (grosimea, dimensiunea și forma cristalelor);
- 2) reprezentarea caracteristicii al stratului de sticlă dezalcalinizat (compoziția, structura, uniformitatea, grosimea etc).

Sunt elucidate avantajele și dezavantajele ale criteriilor propuse pentru estimarea intensității dezalcalinizării sticlelor anorganice cu gazele acide.

#### *Viteza de extracție a cationilor metalelor alcaline din SSS dezalcalinizate*

În experimentele, efectuate atât în condiții de laborator, cât și în condiții de producere, TTC a tuturor tipurilor de sticle industriale cu reagenți gazoși este însoțită de formarea la suprafața lor a produșilor de reacție, care întotdeauna conțin cationi de metale alcaline [203]. Datele din literatură indică de asemenea că, la tratarea sticlelor anorganice (care conțin oxizi alcalini) cu RCF, întotdeauna se formează depuneri, în componența cărora intră  $\text{Me}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ș. a.) [17, 24]. Datorită acestui fapt putem deduce o concluzie importantă - intensitatea interacțiunii dintre sticlă și RCF este oportun de exprimat cu ajutorul vitezei de extracție a  $\text{Me}^+$  din sticlă.

Pentru calculul vitezei de extracție din sticlă a  $\text{Me}^+$  de către gazele acide se folosește următoarea relație:

$$v_{\text{Me}^+} = C_{\text{Me}^+} \cdot V \cdot S^{-1} \cdot \tau^{-1}, \quad (3.6)$$

unde  $v_{Me^+}$  - viteza de extracție a  $Me^+$  din sticlă,  $\mu\text{mol } Me^+ / (\text{dm}^2 \text{ de suprafață a sticlei} \cdot \text{min})$ ;  $C_{Me^+}$  - concentrația  $Me^+$  în soluția obținută după spălarea depunerilor de produși de reacție cu apă distilată,  $\mu\text{mol } Me^+ / \text{dm}^3$ ;  $V$  - volumul soluției,  $\text{dm}^3$ ;  $S$  - suprafața mostrei,  $\text{dm}^2$ ;  $\tau$  - durata tratării, min.

Utilizarea vitezei de extracție a  $Me^+$  în calitate de criteriu de intensitate al reacției dintre sticlă și RCF permite evaluarea capacității de dezalcalinizare a sticlei de către reagentul gazos, independent de compoziția chimică a produșilor de reacție și de durata tratării. În afară de aceasta, determinând viteza de extracție a  $Me^+$ , putem compara gradul de dezalcalinizare a sticlei la tratarea ei cu reagenți de diferită natură: gaze acide, apă, soluții acide ș.a. Un avantaj important al determinării intensității interacțiunii sticlei cu ajutorul vitezei de dezalcalinizare, în comparație cu metoda clasică este exactitatea sporită și simplitatea utilizării.

### ***Grosimea produșilor de reacție pe suprafața mostrelor de sticlă***

Cu ajutorul microscopiei electronice s-a determinat grosimea produșilor de reacție pe suprafața mostrelor dezalcalinizate. În dependența de natura reagentului gazos și de modul de TTC, grosimea depunerii a fost de 1-2  $\mu\text{m}$ . Cele mai mari dimensiuni ale cristalelor și grosimea depunerii au fost obținute la TTC amestecurilor din RCF cu  $\text{SO}_2$  într-un raport de volum de 1:1.

Există o corelație strânsă între viteza de extracție a cationilor metalelor alcaline din SSS și grosimea produșilor de reacție. Metoda de determinare a grosimii produșilor de reacție este mult mai neprecisă și mai complexă decât determinarea vitezei de extracție a  $Me^+$  din sticlă.

### ***Grosimea și gradul de dezalcalinizare a SSS***

În cercetările efectuate cea mai integră înțelegere a naturii dezalcalinizării a sticlei cu gazele acide se realizează în baza datelor privind determinarea grosimii și gradului de dezalcalinizare a stratului superficial, utilizând metoda de secționare cu o soluție HF. Esența metodei și utilizarea ei este prezentată în subcapitolul *3.1.Mecanismul de dezalcalinizare ale sticlelor anorganice cu reagenți gazoși ce conțin fluorură*.

### ***Modificarea compoziției chimice a SSS***

O analiză completă a compoziției chimice a SSS oferă informații veridice despre extracția cationilor metalelor alcaline. Un număr mare de metode sunt utilizate pentru a determina compoziția și structura sticlei. Dezavantajul multor metode de analiză este determinarea elementelor într-un strat de sticlă de grosime nesemnificativă (până la 1  $\mu\text{m}$ ). Echipamentele scumpe și complexe limitează utilizarea majorității metodelor de analiză fizico-chimică [164].

### ***Creșterea microdureții în stratul de sticlă dezalcalinizat***

Grosimea stratului de sticlă dezalcalinizată poate fi apreciată aproximativ prin măsurarea microdurității acestuia utilizând sarcini pe indentorul piramidei de diamand "Vickers" de la 0,1 la 1,0 N. Această tehnică este rapidă, dar are o eroare mare.

Deci, TTC a sticlelor industriale cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{SO}_2$  și amestec al acestor gaze reduce semnificativ viteza de dizolvare a stratului superficial cu o grosime de 1,0  $\mu\text{m}$ . Grosimea stratului de sticlă dezalcalinizată sub influența reagenților gazoși este aproximativ aceeași, dar gradul de dezalcalinizare este diferit. Cel mai înalt grad de dezalcalinizare a stratului superficial se atinge, folosind amestecuri din  $\text{SO}_2$  și  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  sau  $\text{CHClF}_2$ . Principalul dezavantaj al metodei de secționare a sticlei HF este durata lungă a experimentului.

La următoarea etapă a cercetării a fost determinată influența următorilor factori asupra intensității procesului de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu gaze acide: temperatura sticlei, compoziția chimică a sticlei și a mediului gazos, durata TTC, concentrația și umiditatea reagentului gazos, starea suprafeței mostrelor, influența câmpurilor electrice și magnetice etc. TTC a mostrelor de sticlă cu RCF s-a realizat în condiții de laborator și în condiții de producere.

Cei mai importanți factori, care influențează intensitatea dezalcalinizării sticlei de geam sunt temperatura și compoziția chimică a sticlei și a reagentului gazos. Influența temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a  $\text{Na}^+$  din sticlă de geam, tratată cu unii reagenți gazoși este prezentată în tabelul 3.7 [29, 139, 150, 226].

**Tabelul 3.7. Influența temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a sticlei de geam, tratată cu reagenți gazoși [157].**

**Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși:  $t - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67\text{ mol}$ ,  $\tau - 15\text{ min}$ .**

Temperatura, $^\circ\text{C}$	Viteza de dezalcalinizare, $\mu\text{mol Na}^+(\text{dm}^2 \cdot \text{min})$					
	$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$	$\text{NO}_2$	$\text{CHClF}_2$	$\text{CHClF}_2 + \text{SO}_2$	Tratare termică repetată
20	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
100	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
200	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09
300	0,09	0,24	0,11	0,15	0,23	0,09
400	0,10	0,86	0,25	0,54	0,93	0,10
500	0,12	1,47	0,58	1,28	2,47	0,12
600	0,19	2,05	0,84	3,14	9,16	0,18

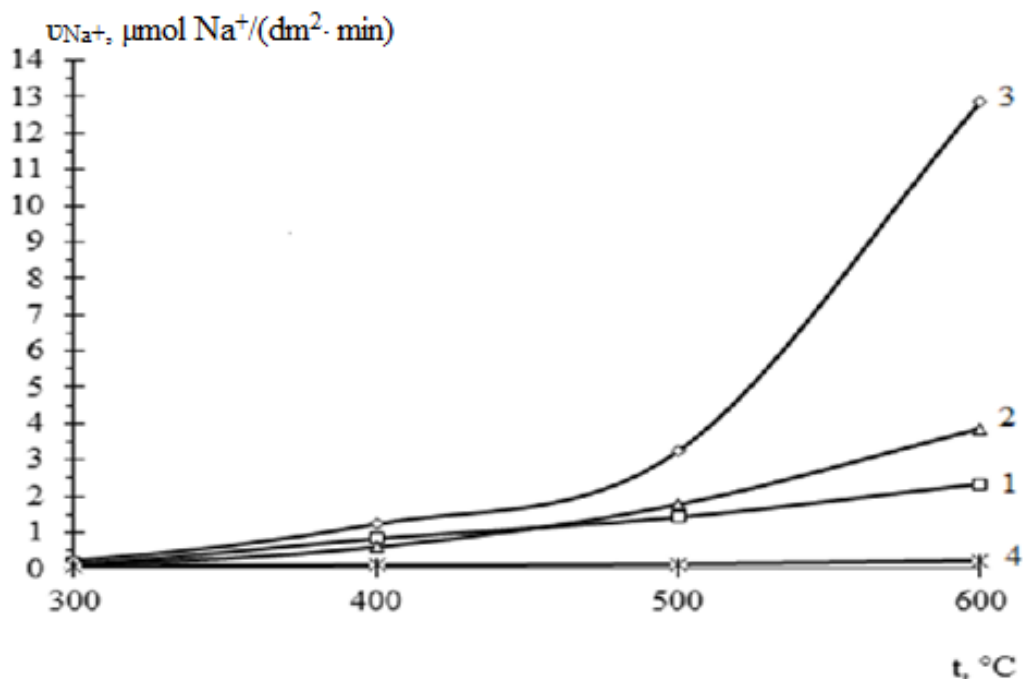
Datele prezentate în tabelul 3.7 demonstrează că dezalcalinizarea sticlei de geam cu reagenți gazoși începe de la temperatura de 300  $^\circ\text{C}$ . La creșterea ulterioară a temperaturii până la 600  $^\circ\text{C}$  viteza de extracție a cationilor de  $\text{Na}^+$  din sticlă de către  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  crește brusc, în același timp  $\text{CO}_2$  nu reacționează cu sticla.

Aceste date, la fel relatează că tratarea termică repetată a sticlei de geam în lipsa reagenților gazoși foarte puțin sporește viteza de extracție a  $\text{Na}^+$  la o temperatură în diapazonul de la 400 la 600 °C. Influența temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a cationilor de  $\text{Na}^+$  a sticlei de ambalaj transparentă decolorată din sticlă de iluminare roz, tratată cu unii reagenți gazoși este prezentată în tabelul 3.8 și fig. 3.10.

**Tabelul 3.8. Influența temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a sticlei de ambalaj transparentă decolorată, tratată cu reagenți gazoși [226].**

**Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși:  $t - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67\text{ mol}$ ,  $\tau - 15\text{ min}$ .**

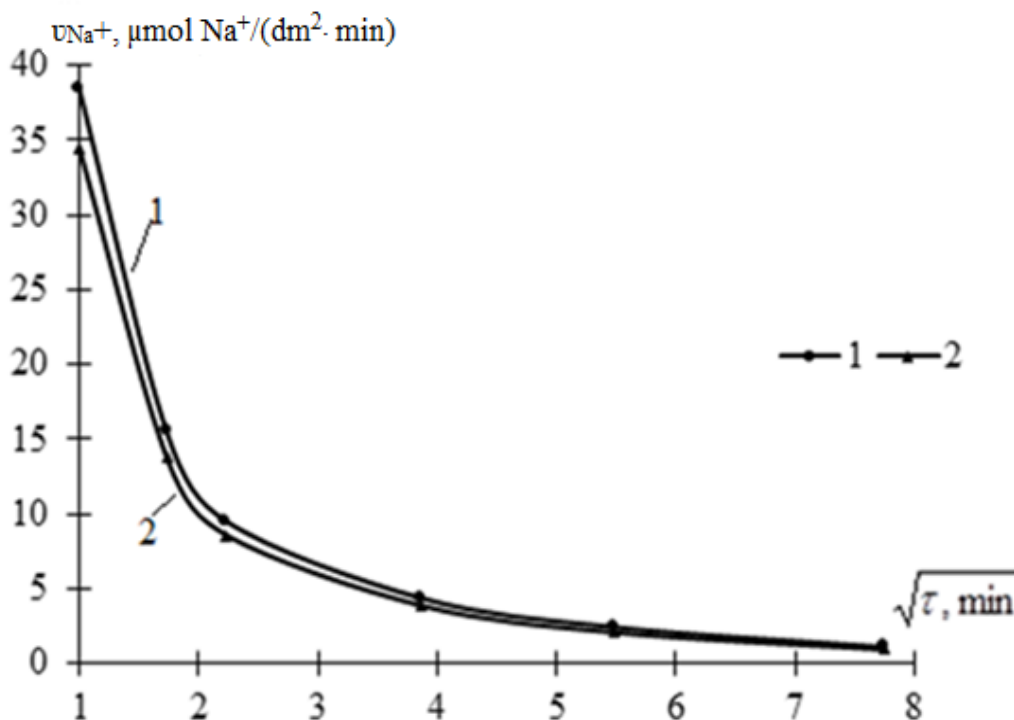
Temperatura, °C	Viteza de dezalcalinizare, $\mu\text{mol Na}^+(\text{dm}^2 \cdot \text{min})$					Tratare termică repetată
	$\text{SO}_2$	$\text{HCl}$	$\text{CHClF}_2$	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	$\text{CHClF}_2 + \text{SO}_2$	
200	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
300	0,18	0,29	0,14	0,17	0,24	0,09
400	0,81	1,26	0,52	0,67	1,14	0,11
500	1,46	2,07	1,70	1,88	2,95	0,14
600	2,02	3,79	3,87	4,07	11,27	0,23



**Fig. 3. 10. Influența temperaturii asupra vitezei de extracție a  $\text{Na}^+$  din sticla de iluminare roz tratată cu  $\text{SO}_2$  (1),  $\text{CHClF}_2$  (2), amestec din  $\text{CHClF}_2$  și  $\text{SO}_2$  în raport de volum 1:1 (3) și după tratarea termică repetată (4) [68]. Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși:  $t - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67\text{ mol}$ ,  $\tau - 15\text{ min}$ .**

Din datele prezentate rezultă că influența temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a sticlei de ambalaj transparentă decolorată și a sticlei de iluminare roz tratate cu reagenți gazoși, practic se aseamănă ca și la dezalcalinizarea sticlei de geam (vezi tabelul 3.7).

Influența duratei TTC asupra vitezei de extracție a  $\text{Na}^+$  din sticlă de menaj transparentă decolorată este prezentată în fig. 3.11 [120].



**Fig. 3.11. Dependența vitezei de extracție a  $\text{Na}^+$  din sticla de menaj transparentă decolorată TTC cu  $\text{CHClF}_2$  (1) și  $\text{SO}_2$  (2) de durata dezalcalinizării [128]. Regimul de TTC a mostrelor din sticlă cu reagenți gazoși:  $t - 600^\circ\text{C}$ ,  $v - 0,67 \text{ mol}$ ,  $\tau - 15 \text{ min}$**

Datele din fig. 3.11 ne arată că la începutul reacției sticlei cu reagenții gazoși viteza este cea mai mare și odată cu creșterea timpului TTC viteza brusc se micșorează.

Mărirea concentrației și a umidității reagentului gazos este favorabilă pentru creșterea vitezei de extracție a  $\text{Na}^+$  din sticlă până la anumite valori ale acestor parametri.

Metoda aprecierii intensității procesului de dezalcalinizare cu reagenți gazoși cu ajutorul vitezei de extracție a  $\text{Na}^+$  din sticlă are unele neajunsuri. În primul rând, dacă produșii de reacție au o temperatură de topire mai mică ca temperatura TTC cu reagenți gazoși, atunci produșii reacției intensiv se evaporază și în rezultat, valorile vitezei de dezalcalinizare se micșorează. Reiese, că în rezultatele vitezei de dezalcalinizare a  $\text{Me}^+$  este necesară corectarea valorilor legate cu evaporarea produșilor de reacție.

În al doilea rând, în unele cazuri se formează produși ai reacției în stare gazoasă. În cazul dat, determinarea vitezei de dezalcalinizare nu este posibilă.

În al treilea rând, uneori produșii reacției de dezalcalinizare foarte activ reacționează cu suprafața sticlei formând un strat „ars” care nu poate fi spălat complet cu apă. În al patrulea rând, unii din produșii de reacție pot conține substanțe slab solubile în apă, de exemplu, fluorurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase.

Deci, după spălarea produșilor reacției cu apă distilată este necesar de a verifica calitatea spălării de pe suprafața mostrelor dezalcalinizate.

Influența componentelor sticlei asupra procesului de dezalcalinizare a  $Me^+$  în acestea este prezentată în mai multe lucrări [55, 82, 183, 184]. Mai intensiv se dezalcalinizează cu oxizii de sulf sticlele de model care conțin  $Al_2O_3$  [82]. Din altă parte, se știe că  $B_2O_3$  reduce mobilitatea cationilor alcalini în rețeaua structurală a sticlei [164].

Din acest motiv, a fost studiat efectul TTC cu RCF asupra vitezei de dezalcalinizare a  $Na^+$  din sticlele ale sistemului  $Na_2O-R_2O_3-SiO_2$ , unde  $R_2O_3$  este  $Al_2O_3$  sau  $B_2O_3$ . Rezultatele cercetării sunt prezentate în tabelul 3.9.

**Tabelul 3. 9. Viteza de dezalcalinizare a  $Na^+$  din sticlele sistemului  $Na_2O-R_2O_3-SiO_2$ , unde  $R_2O_3$  este  $Al_2O_3$  sau  $B_2O_3$ , tratate cu  $CHClF_2$  ( $t - 550\ ^\circ C$ ,  $v - 0,67\ mol$ ,  $\tau - 15\ min$ ) [128]**

Numărul mostrelor din sticlă	Oxizi, raport molar				Viteza de dezalcalinizare, $\mu mol\ Na^+/(dm^2 \cdot min)$
	$Na_2O$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$SiO_2$	
1	1	–	–	2	19,7*
2	1	–	–	3	15,1
3	1	0,05	–	2	37,6*
4	1	0,15	–	2	54,0*
5	1	0,05	–	3	28,1
6	1	–	0,05	2	11,7
7	1	–	0,15	2	7,5

\*produșii reacției nu au fost spălați complet de pe suprafața sticlei.

Datele tabelului 3.9 demonstrează că sticla binară  $Na_2O-SiO_2$  nr.1 mai intensiv se dezalcalinizează cu  $CHClF_2$ , comparând cu sticla nr.2, deoarece conținutul de  $Na_2O$  este mai mare în sticla cu nr.1. Trebuie de luat în considerație un fapt, că valoarea vitezei de dezalcalinizare a  $Na^+$  din sticlele cu nr. 1, nr. 3 și nr. 6 este aproximativă și redusă din cauza reacției foarte intensive a  $CHClF_2$  cu  $Na^+$  și în rezultatul căreia produsul reacției a fost ”ars” și nu a fost posibil de spălat complet cu apă distilată de pe suprafața sticlei.

Sticlele cu nr.2 și nr.3 din sistemul  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  unde au o viteză de dezalcalinizare cu  $\text{CHClF}_2$  de aproximativ 2-3 ori mai mare decât sticla binară  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  cu nr.1, ceea ce corespunde rezultatelor experimentelor legate cu dezalcalinizarea sticlelor de model asemănător tratate cu  $\text{SO}_2$  [82].

Procesul invers a fost stabilit pentru sticlele cu nr. 6 și nr. 7 din sistemul  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  intensitatea de dezalcalinizare este mai mică în comparație cu sticlă binară  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  cu nr.1. Reiese că în rezultatul procesului de dezalcalinizare a  $\text{Me}^+$  este importantă mărirea mobilității cationilor alcalini. Prezența în sticlă a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este favorabilă pentru procesul de dezalcalinizare a  $\text{Me}^+$  cu  $\text{CHClF}_2$ , iar  $\text{B}_2\text{O}_3$  invers, încetinează dezalcalinizarea.

Analiza posibilității de interacțiune a componentilor sticlelor anorganice cu gaze acide este foarte importantă și constă în identificarea reagenților gazoși noi pentru intensificarea procesului de dezalcalinizare al sticlelor industriale cu aplicarea principiilor termodinamicii chimice. Calcularea variației energiei Gibbs pentru reacțiile chimice dintre componentii sticlelor anorganice și gazele acide în condiții standard și diferite de standard a fost realizată conform datelor din literatură [181].

Metodologia analizei termodinamice a posibilității de interacțiune a componentilor sticlelor anorganice cu gazele acide este descrisă în subcapitolul 2.3 [126, 202, 219, 224, 229]. În lista reagenților gazoși au fost incluși: HF, HCl, HBr, HI,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ș.a. În afară de aceasta, calcularea variației energiei Gibbs a fost efectuată pentru reacțiile dintre componentii sticlelor și amestecurile de diferite gaze, cum ar fi:  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ;  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ;  $\text{SO}_2 + \text{HCl}$  ș.a. Lista componentilor sticlelor anorganice conține oxizi ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase, precum și oxizi de fier, bor, siliciu etc., care se află în majoritatea sticlelor industriale. Calculând valoarea variației energiei Gibbs a reacției se apreciază posibilitatea de interacțiune a componentilor sticlelor anorganice cu gazele acide în condiții date. Din punct de vedere termodinamic criteriul posibilității decurgerii reacției chimice în condiții standard este valoarea negativă a variației energiei Gibbs [181].

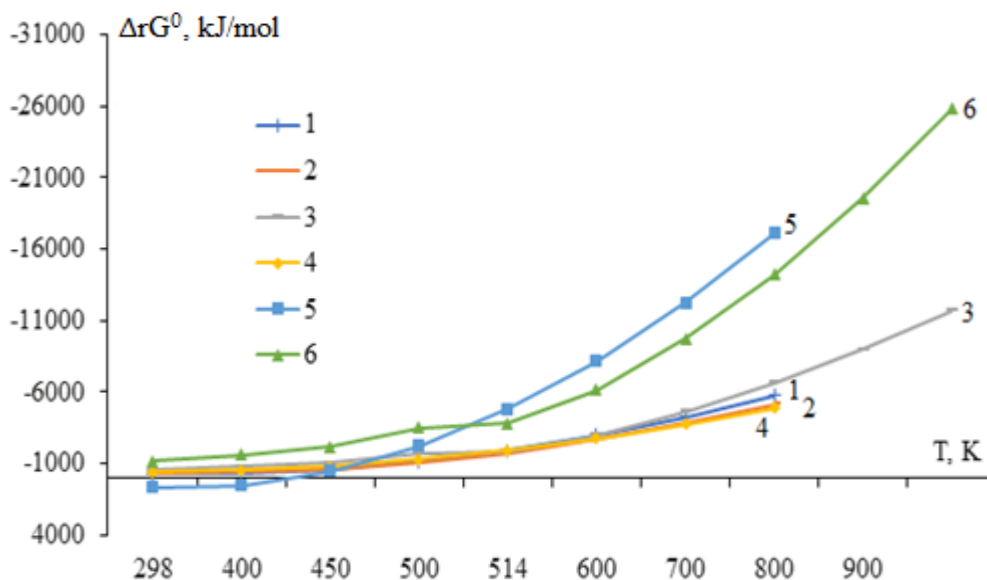
În experimentele efectuate atât în condiții de laborator cât și în condiții de producere, TTC a tuturor tipurilor de sticle industriale cu gaze acide ( $\text{SO}_2$ , HCl, HBr,  $\text{NO}_2$  ș. a.) este însoțită de formarea la suprafața lor a produșilor de reacție, care întotdeauna conțin cationi de  $\text{Na}^+$ . Din aceste considerente a fost alcătuită lista ecuațiilor reacțiilor chimice posibile dintre  $\text{Na}_2\text{O}$  și unii reagenți gazoși, care sunt prezentate în tabelul 3.10.

**Tabelul 3.10. Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre Na<sub>2</sub>O și reagenți gazoși în condiții standard și la temperatura de 1000 K**

Ecuatiile reacțiilor dintre Na <sub>2</sub> O și reagenți gazoși	$\Delta_r G^0(298 \text{ K}),$ kJ/mol	$\Delta_r G^0(1000 \text{ K}),$ kJ/mol
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$	163	-17102
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-428	-4917
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HBr} = 2\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	-452	51616
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	-274	-5759
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3$	-376	-5159
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$	-519	-11681
$2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1177	-25780
$2\text{Na}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{NaNO}_3$	-919	-94358
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-1036	-105027
$3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-1605	-30926

Din datele tabelului 3.10 rezultă, că Na<sub>2</sub>O în condiții standard ar trebui să reacționeze cu toți reagenții gazoși, cu excepția HF. Însă, odată cu creșterea temperaturii până la 1000 K valoarea negativă a variației energiei Gibbs se mărește pentru majoritatea reacțiilor.

Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre Na<sub>2</sub>O cu reagenți gazoși este prezentată în fig. 3.12.

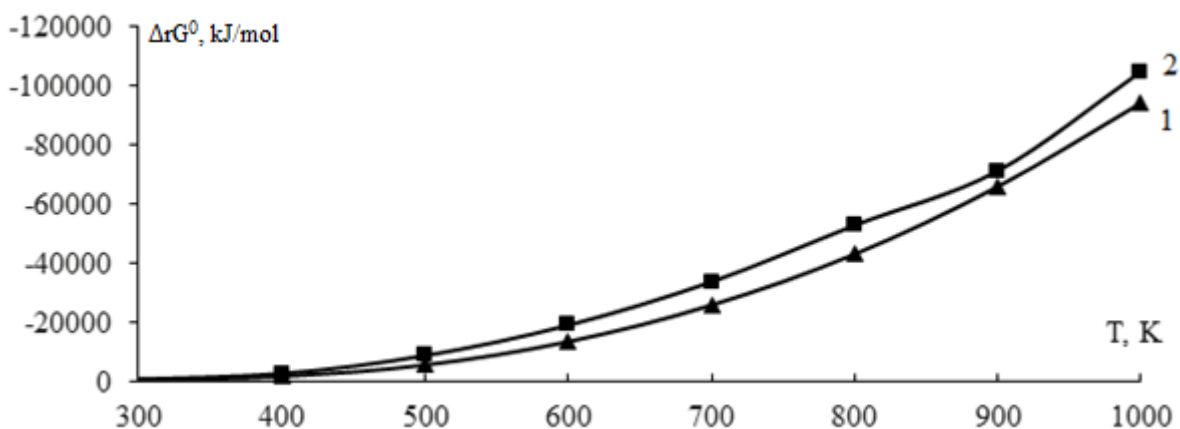


**Fig. 3.12. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre Na<sub>2</sub>O cu reagenți gazoși**

1.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$       2.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3$       3.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 4.  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$     5.  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$     6.  $2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$



Cea mai mare creștere a valorii negative a variației energiei Gibbs, la ridicarea temperaturii de la 298 K la 1000 K, a fost obținută pentru reacția dintre Na<sub>2</sub>O cu amestecurile de gaze, ce conțin NO<sub>2</sub> și NH<sub>3</sub>. Dependențele grafice reacțiilor indicate sunt arătate în fig. 3.13.



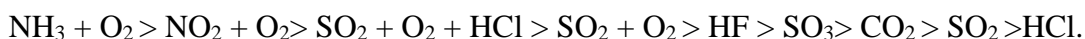
**Fig. 3.13. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre Na<sub>2</sub>O cu amestecuri de gaze**



Rezultatele obținute ne demonstrează, că din poziție termodinamică, Na<sub>2</sub>O ar trebui să reacționeze în condiții standard și la temperatura de 1000 K cu SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, cât și cu diferite amestecuri de gaze.

În mod experimental a fost confirmată dezalcalinizarea sticlelor, ce conțin Na<sub>2</sub>O cu reagenții gazoși sus numiți, cu excepția dioxidului de carbon. În experimentele promovate, atât în condiții de laborator cât și de producere s-a determinat că sticlele silicatiche dezalcalinizează cu cea mai mare viteză în amestecuri de gaze.

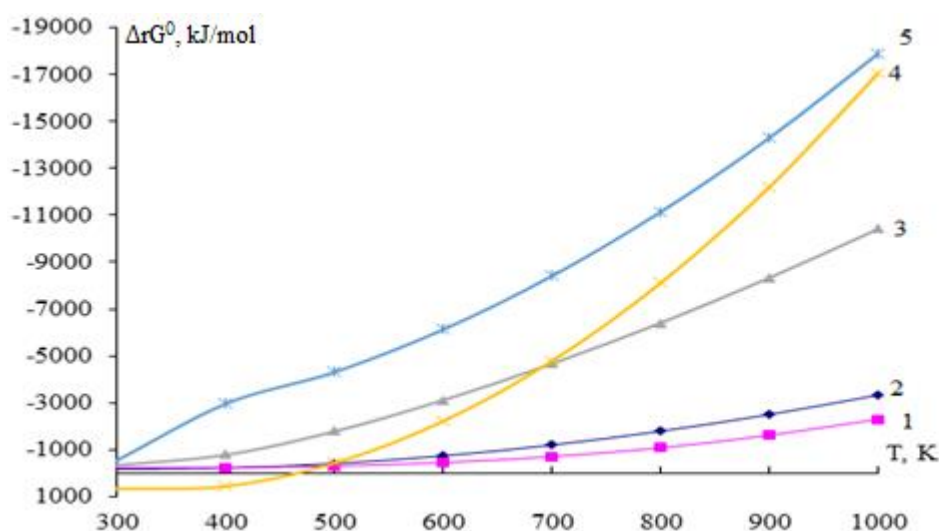
Posibilitatea reacțiilor dintre Na<sub>2</sub>O și reagenții gazoși la temperatura 1000 K scade în următoarea consecutivitate:



Determinând variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre oxizi și RCF în condiții standard și la temperatura de 1000 K, a fost identificat că Na<sub>2</sub>O nu poate interacționa chimic cu HF în condiții obișnuite, însă odată cu ridicarea temperaturii are loc creșterea valorii negative a variației energiei Gibbs, iar pentru B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și SiO<sub>2</sub> reacția cu HF nu este posibilă din punct de vedere termodinamic. Rezultatele calculului privind variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre oxizi și HF sunt reprezentate în tabelul 3.11 și fig. 3.14.

**Tabelul 3.11. Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre oxizi și HF în condiții standard și la temperatura de 1000 K [219]**

Ecuțiile reacțiilor dintre oxizi și HF	$\Delta_r G^0$ (298 K), kJ/mol	$\Delta_r G^0$ (1000 K), kJ/mol
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$	163	-17102
$\text{K}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$	-505	-17902
$\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 234	- 2298
$\text{MgO} + 2\text{HF} = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 163	- 3329
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	- 333	- 10418
$\text{B}_2\text{O}_3$ (s) + 6HF = 2BF <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	-117	81370
$\text{B}_2\text{O}_3$ (c) + 6HF = 2BF <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	-135	75583
$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 104	4249

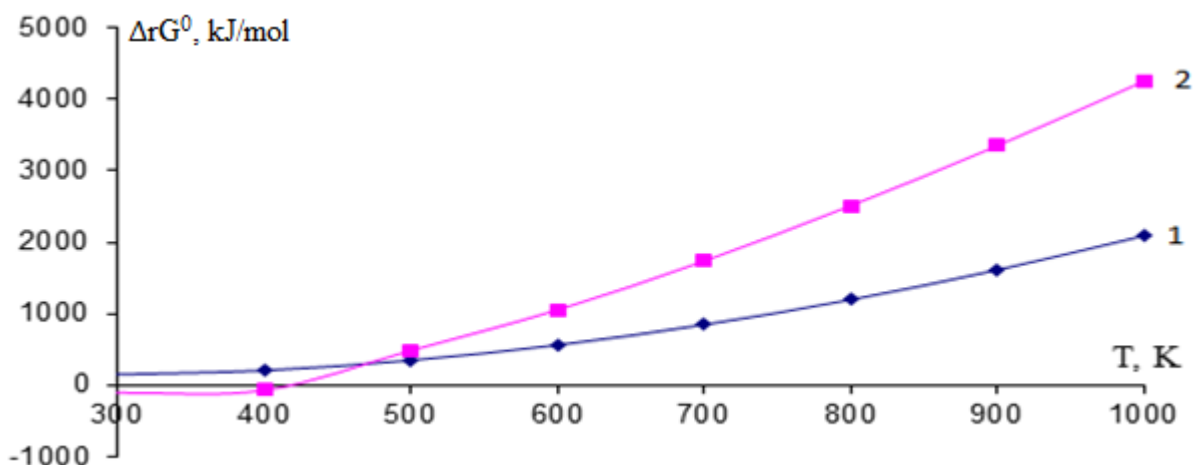


**Fig. 3.14. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizilor metalelor alcaline și alcalino-pământoase cu HF [219]**

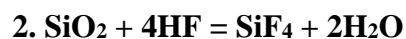
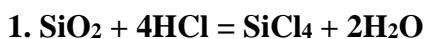
- |   |  |
|---|--|
| 1. $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$              | 2. $\text{MgO} + 2\text{HF} = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O}$         |
| 3. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 4. $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 5. $\text{K}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$        |  |

Datele din tabelul 3.11 și fig. 3.14 demonstrează că cea mai mare creștere a valorii negative a variației energiei Gibbs, la ridicarea temperaturii de la 298 K la 1000 K a fost obținută pentru reacția dintre  $\text{Na}_2\text{O}$  și a  $\text{K}_2\text{O}$  cu HF. Pentru reacția dintre  $\text{B}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$  cu HF la temperatura de 1000 K a fost obținută o valoare pozitivă a variației energiei Gibbs, adică din punct de vedere termodinamic această interacțiune nu este posibilă. A fost stabilită o corelare dintre experimentele promovate în condiții de laborator și de producere cu datele sus prezentate.

Posibilitatea reacției pentru SiO<sub>2</sub> cu HF și HCl din poziție termodinamică este reprezentată în fig. 3.15.



**Fig. 3.15. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre SiO<sub>2</sub> cu HCl și HF [219]**



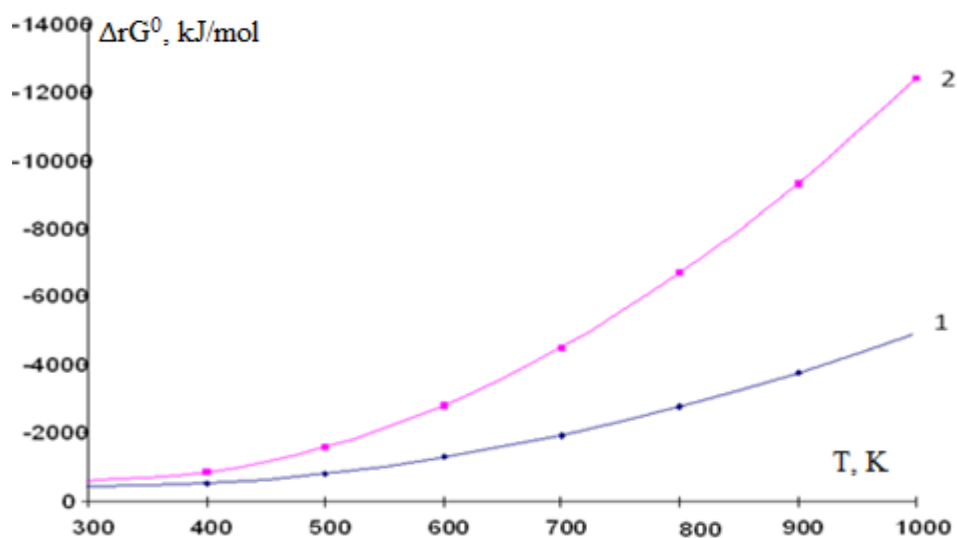
Datele din fig.3.15 demonstrează posibilitatea decurgerii reacției a SiO<sub>2</sub> cu HF doar la temperaturi în intervalul de la 300 la 400 K.

Un interes ridicat provoacă și analiza posibilității de interacțiune a componentelor sticlelor industriale cu HCl. Rezultatele calculelor termodinamice sunt reprezentate în tabelul 3.12, fig. 3.16 și fig. 3.17.

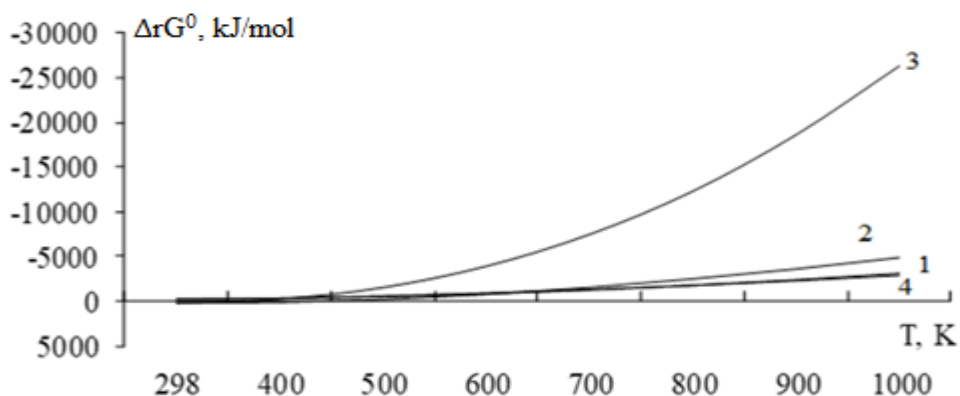
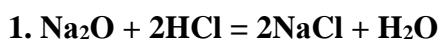
**Tabelul 3.12. Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre HCl și oxizi în condiții standard și la temperatura de 1000 K [229]**

Ecuatiile reacțiilor dintre HCl și oxizii	ΔrG <sup>0</sup> (298 K), kJ/mol	ΔrG <sup>0</sup> (1000 K), kJ/mol
Na <sub>2</sub> O + 2HCl = 2NaCl + H <sub>2</sub> O	- 428	- 4917
K <sub>2</sub> O + 2HCl = 2KCl + H <sub>2</sub> O	- 602	-12413
MgO + 2HCl = MgCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	206	- 4843
CaO + 2HCl = CaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	- 190	- 3122
BaO + 2HCl = BaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	- 318	- 2928
2FeO + 4HCl = 2FeCl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-196	- 9710
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6HCl = 2AlCl <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	211	- 26312
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c) + 6HCl = 2BCl <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	290	- 9408
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) + 6HCl = 2BCl <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	291	- 7815

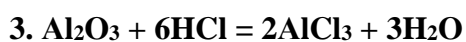
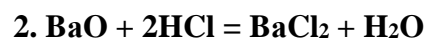
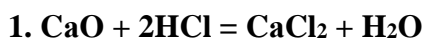
Datele tabelului 3.12 și dependențele grafice din fig. 3.16 ne demonstrează că în diapazonul de temperaturi de la 298 la 1000 K, valorile variației energiei Gibbs pentru reacțiile Na<sub>2</sub>O și K<sub>2</sub>O cu HCl sunt doar negative, ce din punct de vedere termodinamic este favorabil pentru decurgerea reacțiilor date. Asemănătoare dependențe ale variației energiei Gibbs cu creșterea temperaturii au fost obținute pentru reacțiile dintre CaO, BaO și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu HCl (vezi tabelul 3.12 și dependențele grafice fig. 3.17), iar MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în condiții standard nu pot reacționa cu HCl (vezi tabelul 3.12 și dependențele grafice fig. 3.17) [229].



**Fig. 3.16. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre Na<sub>2</sub>O și K<sub>2</sub>O cu HCl**



**Fig. 3.17. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizilor metalelor alcalino-pământoase cu HCl [229]**



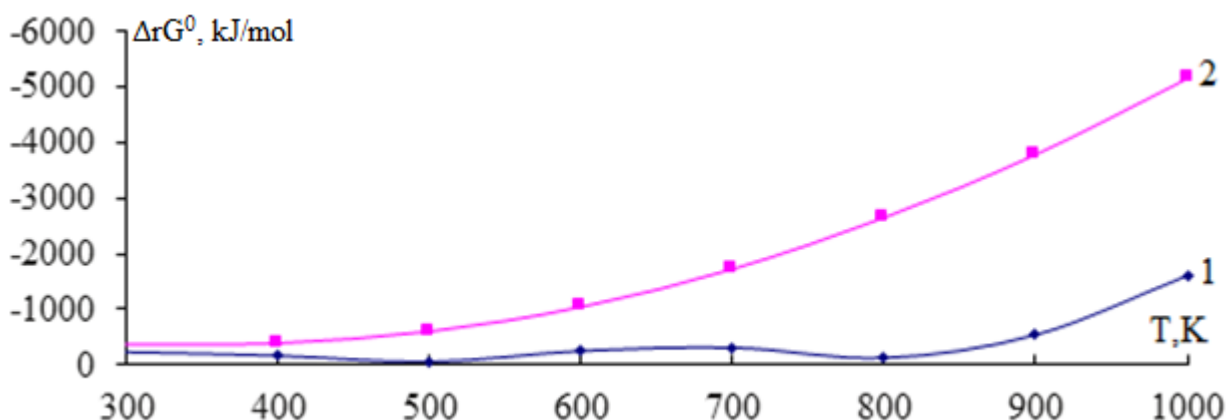
În condiții standard HCl nu poate reacționa cu SiO<sub>2</sub> și cu ridicarea temperaturii de la 298 K la 1000 K valoarea pozitivă a variației energiei Gibbs doar se mărește (vezi dependența grafică fig. 3.15).

Aprecierea posibilității decurgerii reacțiilor dintre SO<sub>2</sub> și oxizii metalelor din componența sticlelor prezintă un mare interes, fiindcă în literatură majoritatea lucrărilor sunt consacrate interacțiunii sticlelor anorganice cu SO<sub>2</sub>.

Variația energiei Gibbs pentru reacțiile chimice a oxizilor metalelor cu SO<sub>2</sub> și amestecului din SO<sub>2</sub> și O<sub>2</sub> în condiții standard și la temperatura de 1000 K sunt reprezentate în tabelul 3.13, fig. 3.18 și fig. 3.19 [202].

**Tabelul 3.13. Variația energiei Gibbs pentru reacțiile oxizilor metalelor cu SO<sub>2</sub> și a amestecului din SO<sub>2</sub> și O<sub>2</sub> în condiții standard și la temperatura de 1000 K**

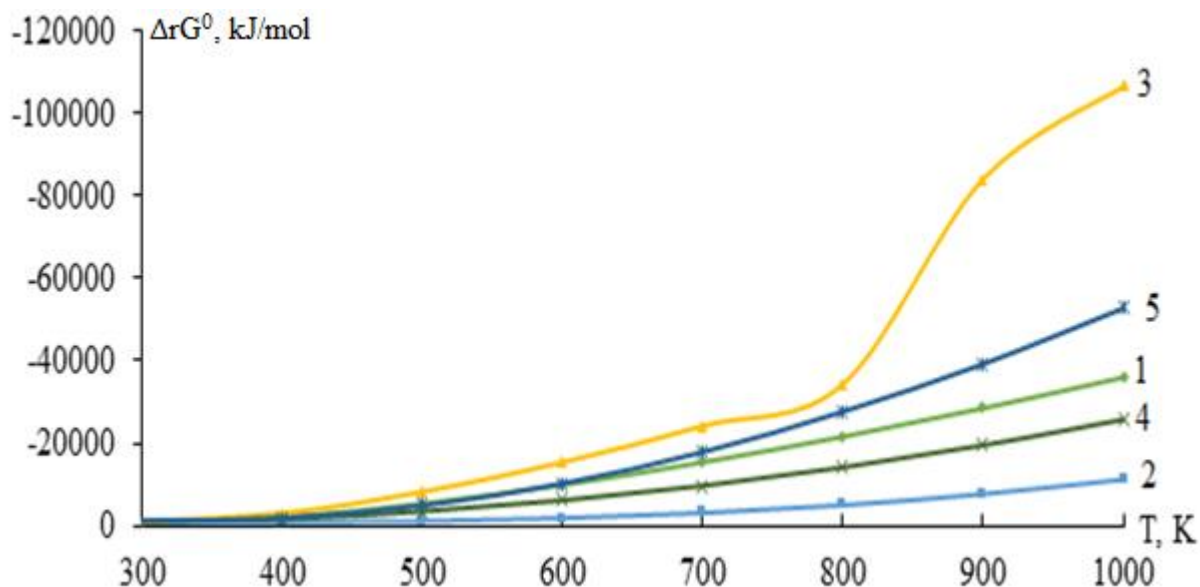
Ecuțiile reacțiilor dintre oxizii metalelor cu SO <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$\Delta_r G^0(298 \text{ K}), \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^0(1000 \text{ K}), \text{ kJ/mol}$
$\text{Li}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{SO}_3$	- 236	-1610
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3$	- 376	- 5159
$2\text{FeO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{FeSO}_4$	- 576	109967
$2\text{MgO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{MgSO}_4$	-606	- 35989
$2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CaSO}_4$	- 832	- 11198
$2\text{Li}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{SO}_4$	-922	-106602
$2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1177	-25780
$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 = 2 \text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$	-1235	- 52810
$2\text{K}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{SO}_4$	-1388	126198



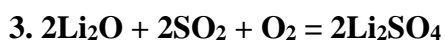
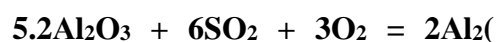
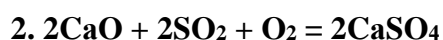
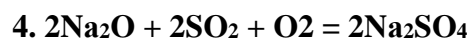
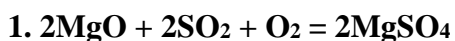
**Fig. 3.18. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizilor metalelor alcaline cu SO<sub>2</sub>**



Din dependențele variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre  $\text{Na}_2\text{O}$  cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{Li}_2\text{O}$  cu  $\text{SO}_2$ , rezultă că interacțiunea este posibilă în condiții standard. Odată cu ridicarea temperaturii de la 298 K la 1000 K posibilitatea decurgerii reacției dintre  $\text{SO}_2$  și  $\text{Na}_2\text{O}$  crește.



**Fig. 3.19. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizilor metalelor cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{O}_2$**



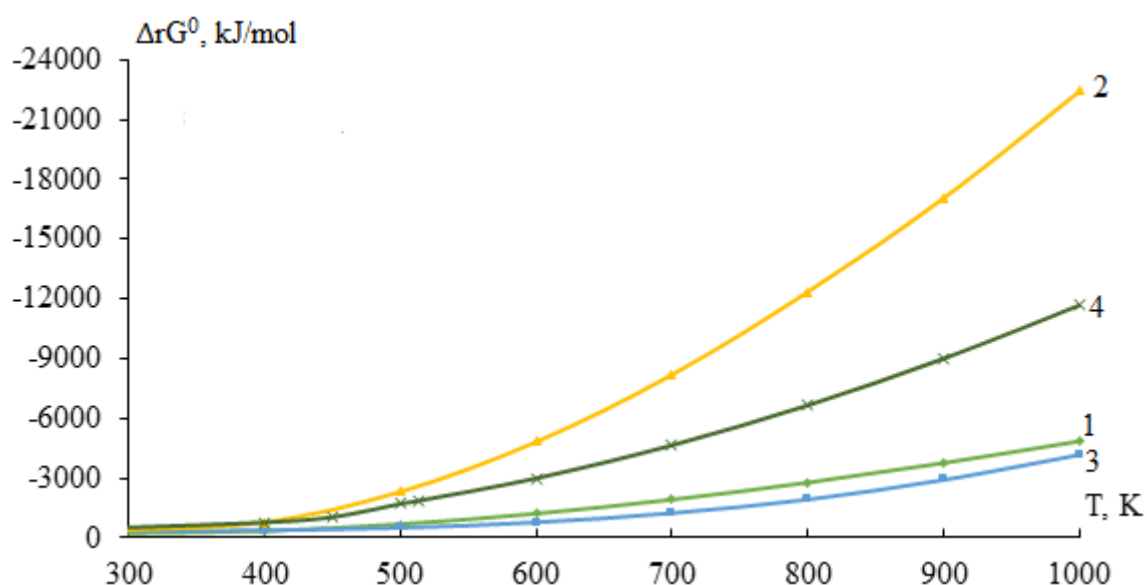
De asemenea, din rezultatele prezentate deducem, că amestecul  $\text{SO}_2$  cu  $\text{O}_2$  în condiții standard trebuie să reacționeze cu toți oxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase, inclusiv și cu  $\text{FeO}$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ridicarea temperaturii de la 298 K la 1000 K duce la mărirea valorii negative a variației energiei Gibbs pentru toate reacțiile prezentate în tabelul 3.13, cu excepția reacțiilor amestecului  $\text{SO}_2$  și  $\text{O}_2$  cu  $\text{K}_2\text{O}$  și  $\text{FeO}$ .

Posibilitatea reacțiilor dintre oxizii care se află în compoziția sticlelor industriale și amestecul de  $\text{SO}_2$  cu  $\text{O}_2$  la temperatura de 1000 K (fig. 3.19) scade în următoarea consecutivitate:  $\text{Li}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO}$ .

Variația energiei Gibbs pentru reacțiile chimice a oxizilor metalelor cu  $\text{SO}_3$  în condiții standard și la temperatura 1000 K sunt reprezentate în tabelul 3.14 și fig.3.20.

**Tabelul 3.14. Variația energiei Gibbs pentru reacțiile oxizilor metalelor cu SO<sub>3</sub> în condiții standard și la temperatura de 1000 K**

Ecuatiile reacțiilor dintre oxizii metalelor cu SO <sub>3</sub>	$\Delta_r G^0(298\text{ K}), \text{ kJ/mol}$	$\Delta_r G^0(1000\text{ K}), \text{ kJ/mol}$
$\text{MgO} + \text{SO}_3 = \text{MgSO}_4$	- 232	- 4857
$\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$	- 341	- 4169
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	- 402	- 22413
$\text{BaO} + \text{SO}_3 = \text{BaSO}_4$	- 460	- 7327
$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$	- 519	-11681
$\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4$	- 598	- 4015



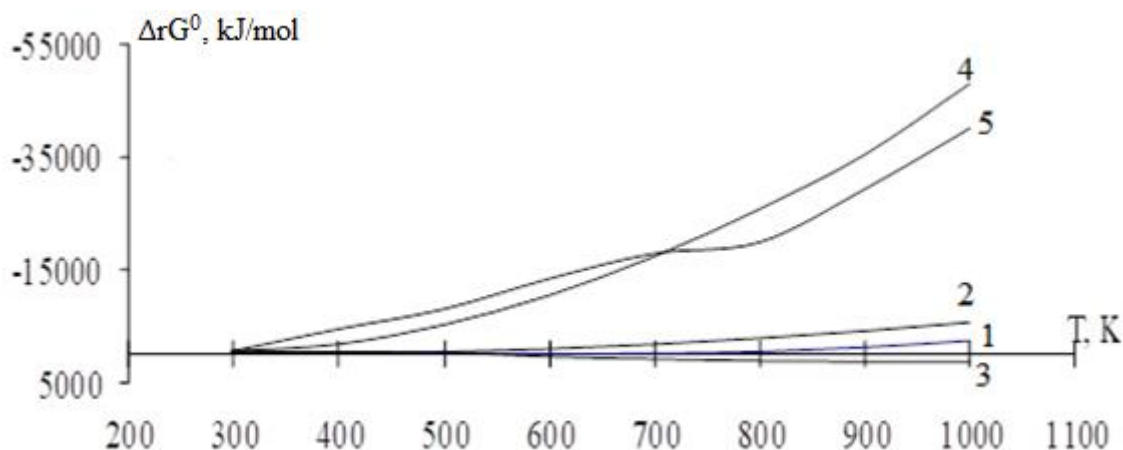
**Fig. 3.20. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile oxizilor metalelor cu SO<sub>3</sub>**



Datele tabelului 3.14 și dependențele grafice graficele din fig. 3.20 ne demonstrează că ridicarea temperaturii de la 298 K la 1000 K duce la mărirea valorii negative a variației energiei Gibbs pentru toate reacțiile.

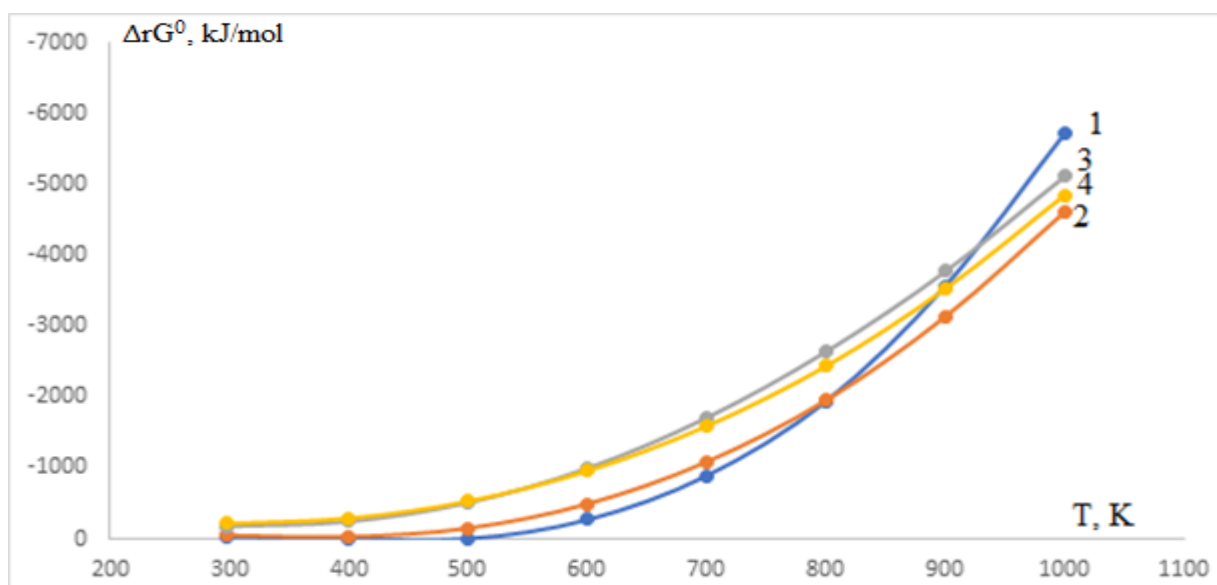
În baza analizei termodinamice a fost apreciată posibilitatea de interacțiune a CO<sub>2</sub> cu diferiți oxizi.

În fig. 3.21, fig. 3.22 și tabelul 3.15 sunt prezentate valorile variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre CO<sub>2</sub> cu oxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase, precum și pentru FeO și MgO.



**Fig. 3.21. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre CO<sub>2</sub> cu oxizii metalelor alcaline**

- |   |   |
|---|---|
| 1. $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$ | 4. $\text{Cs}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Cs}_2\text{CO}_3$ |
| 2. $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ | 5. $\text{Rb}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Rb}_2\text{CO}_3$ |
| 3. $\text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3$   |   |



**Fig. 3. 22. Dependența variației energiei Gibbs de temperatură pentru reacțiile dintre CO<sub>2</sub> cu oxizii metalelor bivalente**

- |   |   |
|---|---|
| 1. $\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{FeCO}_3$ | 3. $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ |
| 2. $\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$ | 4. $\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$ |

Datele prezentate arată, că CO<sub>2</sub> în condiții standard ar trebui să reacționeze cu toți oxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase, inclusiv și cu FeO. Ridicarea temperaturii de la 298 K la 1000 K duce la mărirea valorii negative a variației energiei Gibbs pentru toate reacțiile prezentate în tabelul 3.15, cu excepția reacției dintre CO<sub>2</sub> cu K<sub>2</sub>O.



**Tabelul 3.15. Variația energiei Gibbs pentru reacțiile dintre CO<sub>2</sub> și oxizii metalelor în condiții standard și la temperatura de 1000 K**

Ecuatiile reacțiilor dintre CO <sub>2</sub> și oxizi de metale	$\Delta_r G^0(298\text{ K}),$ kJ/mol	$\Delta_r G(1000\text{ K}),$ kJ/mol
Li <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-171	-2370
Na <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-274	-5794
K <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-349	1398
Rb <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-641	-52715
Cs <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-645	-4806
MgO + CO <sub>2</sub> = MgCO <sub>3</sub>	-56	-4614
CaO + CO <sub>2</sub> = CaCO <sub>3</sub>	-182	-5114
BaO + CO <sub>2</sub> = BaCO <sub>3</sub>	-219	-4852
FeO + CO <sub>2</sub> = FeCO <sub>3</sub>	-31	-5721

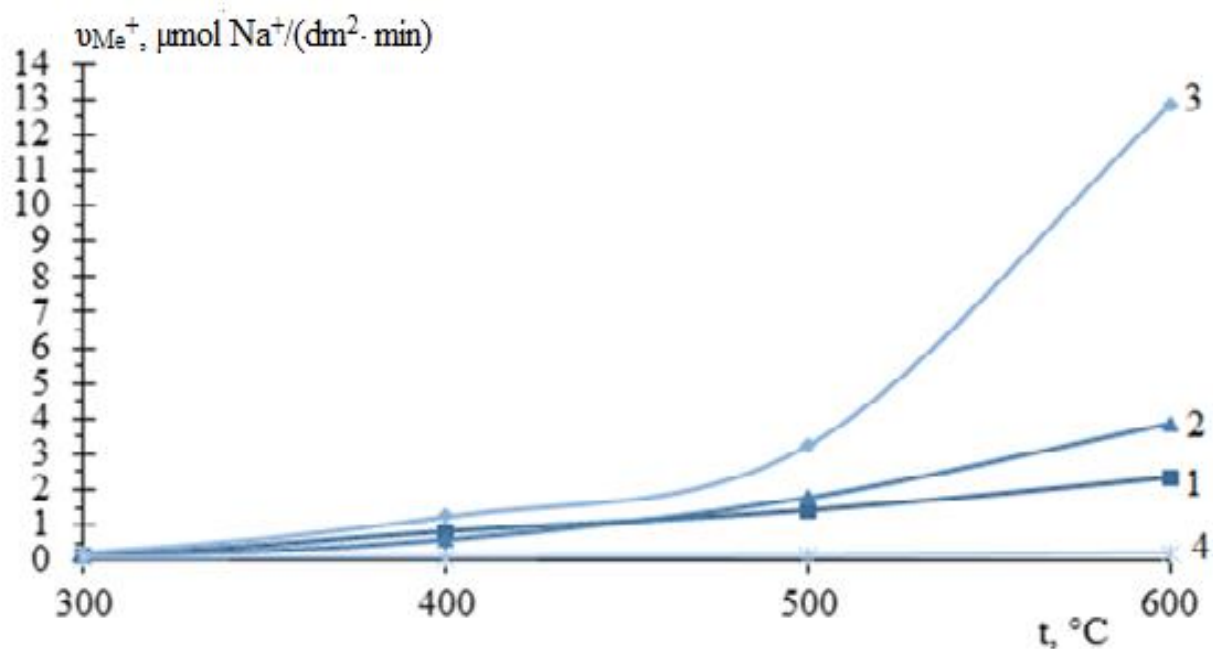
Posibilitatea reacțiilor dintre CO<sub>2</sub> și oxizi care sunt prezentate în tabelul 3.15 și fig. 3.21, fig. 3.22 la temperatura de 1000 K scade în următoarea consecutivitate: Rb<sub>2</sub>O > Na<sub>2</sub>O > FeO > CaO > BaO > Cs<sub>2</sub>O > MgO > Li<sub>2</sub>O.

Utilizând analiza termodinamică au fost elaborate amestecuri din reagenți gazoși (SO<sub>2</sub> + HCl, SO<sub>2</sub> + CHClF<sub>2</sub> etc), care mai intensiv dezalcalinizează sticlele industriale. În unele cazuri nu au fost prezentate calcule pentru reagenți gazoși cu toți oxizii din cauza lipsei a unor parametri termodinamici în literatură.

În cercetările efectuate s-a încercat de a intensifica procesul de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu RCF cu ajutorul câmpurilor electrice și magnetice. Unele exemple a influenței câmpului electric constant asupra vitezei de extracție din sticle industriale a Na<sup>+</sup> cu ajutorul CHClF<sub>2</sub> sunt prezentate în tabelul 3.16 și fig. 3.23.

**Tabelul 3.16. Influența temperaturii asupra intensității dezalcalinizării sticlei de geam cu CHClF<sub>2</sub> în câmp electric constant (t – 600 °C, v – 0,67 mol, τ – 15 min) [128]**

Temperatura, °C	Viteza de dezalcalinizare, μmol Na <sup>+</sup> /(dm <sup>2</sup> · min)		
	U = 0	U = 0,5 kV	U = 1,5 kV
20	0,09	0,09	0,09
100	0,09	0,09	0,09
200	0,09	0,09	0,10
300	0,15	0,20	0,28
400	0,54	0,75	0,97
500	1,28	2,03	2,92
600	3,14	4,81	9,38



**Fig. 3.23. Influența temperaturii asupra intensității dezalcalinizării sticlei de iluminare roz cu  $\text{CHClF}_2$  în câmp electric constant [142]**

**1.  $U=0$ ; 2.  $U=0,5$  kV; 3.  $U=1,5$  kV și fără tratare (4).**

**$t - 600$  °C,  $v - 0,67$  mol,  $\tau - 15$  min.**

Din datele prezentate în tabelul 3.16 și fig. 3.23 rezultă că, câmpul electric constant intensifică considerabil procesul de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu  $\text{CHClF}_2$ . Rezultate similare au fost obținute la utilizarea pentru TTC a sticlelor industriale cu diverși reagenți gazoși sub influența câmpurilor electrice și magnetice.

A fost elaborat un procedeu de îmbunătățire a stabilității chimice și a proprietăților mecanice la produsele industriale din sticlă de diferite destinații, recoapte (adică după fasonarea lor) și celor deja aflate la păstrare și exploatare.

În cercetări au fost folosite diferite tipuri de produse din sticlă cave: ambalaj (butelii, borcane, flacoane) din sticlă incoloră verde-închisă și brună, difuzoare din sticlă incoloră transparentă și lăptoasă, vase chimice de laborator și de menaj, fiole din sticlă medicinală. Utilitatea intensificării procesului de dezalcalinizare cu reagenți gazoși a fost confirmată prin brevetul de invenție al Republicii Moldova Nr. 1542 (13) Y (Anexa 1).

Esența brevetului dat constă în umplerea cavității produselor cave din sticlă cu reagent gazos la temperatura camerei, apoi are loc încălzirea până la temperatura superioară de recoacerea a sticlei, mai apoi acționăm cu CMI și răcim treptat produsele până la temperatura camerei.

Influența unor regimuri de tratare cu SO<sub>2</sub> și CMI asupra proprietăților buteliilor din sticlă este prezentată în tabelul 3.17.

**Tabelul 3.17. Influența tratării buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 L cu SO<sub>2</sub> și CMI asupra proprietăților lor (t – 550° C) [144]**

Nr. d/o a regimului de tratare	Starea sticlei	RPIH, MPa	Stabilitatea la apă, mg Na <sub>2</sub> O	Micro-duritatea, GPa
1.	Fără tratare	1,38	0,095	4,16
2.	TTC cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,1 mL)	1,36	0,095	4,14
3.	TTC cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,25 mL)	1,39	0,092	4,17
4.	TTC cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,5 mL)	1,41	0,084	4,15
5.	TTC cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului – 1,0 mL)	1,40	0,075	4,18
6.	TTC cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului – 2,0 mL)	1,43	0,057	4,24
7.	TTC cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului – 5,0 mL)	1,44	0,033	4,28
8.	TTC cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului – 10,0 mL)	1,46	0,021	4,35
9.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> - 2,0 mL, CMI – 0,05 T)	1,47	0,018	4,44
10.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> - 2,0 mL, CMI – 0,10 T)	1,50	0,015	4,47
11.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> - 2,0 mL, CMI – 0,15 T)	1,54	0,012	4,50
12.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> - 2,0 mL, CMI – 0,20 T)	1,63	0,009	4,54

Datele din tabelul 3.17 demonstrează, că în rezultatul TTC și TTM ale produselor cave din sticlă are loc dezalcalinizarea suprafeței sticlei mai intensiv. Aceasta duce la îmbunătățirea stabilității chimice de zeci de ori, la creșterea rezistenței mecanice cu 20-25 % și a microdurității cu 10-15 %.

Influența tratării buteliilor cu reagenți gazoși și CMI asupra proprietăților sticlei este prezentată în tabelul 3.18.

**Tabelul 3.18. Influența tratării buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 L cu RCF și CMI asupra proprietăților lor (t – 550° C) [144]**

Regim de tratare, nr. d/o	Starea sticlei	RPIH, MPa	Stabilitatea la apă, mg Na <sub>2</sub> O	Microduritatea, GPa
1.	Fără tratare	1,38	0,095	4,16
2.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,25 mL)	1,40	0,087	4,15
3.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,5 mL)	1,43	0,060	4,16
4.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (volumul reagentului - 1,0 mL)	1,44	0,042	4,22
5.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (volumul reagentului – 2,0 mL)	1,47	0,012	4,31
6.	TTC cu CHClF <sub>2</sub> (volumul reagentului – 1,0 mL)	1,42	0,048	4,20
7.	TTC cu CHClF <sub>2</sub> (volumul reagentului – 2,0 mL)	1,45	0,015	4,28
8.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1) (volumul reagentului - 2,0 mL)	1,46	0,021	4,49
9.	Tratare combinată cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și CMI (volumul - 2,0 mL, CMI – 0,10 T)	1,58	0,009	4,65
10.	Tratare combinată cu CHClF <sub>2</sub> și CMI (volumul - 2,0 mL, CMI – 0,10 T)	1,54	0,009	4,63
11.	Tratare combinată cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și CMI (volumul - 2,0 mL, CMI – 0,20 T)	1,70	0,000	4,71
12.	Tratare combinată cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1) și CMI (volumul - 2,0 mL, CMI – 0,20 T)	1,75	0,000	4,81

Din datele prezentate în tabelul 3.18, se observă, că cea mai mare creștere, atât a stabilității la apă a buteliilor, cât și a rezistenței mecanice și microdurității se obține atunci când tratăm aceste produse la o temperatură mai înaltă și la o valoare mai mare a MVIM. Stabilitatea chimică a sticlei recoapte după TTC și TTM sporește de zeci de ori, rezistența mecanică crește până la 27 %, iar microduritatea - până la 16 %. Îmbunătățirea proprietăților produselor recoapte, utilizând tratarea combinată este legată cu intensificarea procesului de dezalcalinare a sticlei cu reagenți gazoși în CMI.

Efectul de îmbunătățire a proprietăților fizico-chimice ale ambalajului recoapt este comparabil cu TTC a produselor proaspăt fasonate (în stare fierbinte) (vezi tabele 3.1, 3.4-3.6).

Procedeul elaborat de „restabilire” a proprietăților fizico-chimice a mostrelor din sticlă recoapte este acceptabil atât pentru produse separate (de exemplu, expozate din muzeu), precum

și pentru loturi mari. Avantajul procedurii dat constă în posibilitatea tratării concomitente a diferitor tipuri de produse din sticlă, și anume, cu compoziție chimică diferită.

Cu creșterea temperaturii, duratei de tratare, volumul reagentului gazos pentru o tratare, tensiunii câmpului electric și valorii MVIM grosimea stratului dezalcalinizat se mărește.

În rezultatul experimentelor promovate a fost stabilită dependența proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale de regimul de TTC cu reagenți gazoși, viteza de extracție  $Me^+$ , compoziția și structura stratului dezalcalinizat. Influența regimul de TTC cu reagenți gazoși în condiții de laborator asupra vitezei de extracție a  $Na^+$ , caracteristicile stratului dezalcalinizat și proprietățile fizico-chimice ale sticlei de geam este reprezentată în tabelul 3.19.

**Tabelul 3.19. Dependența proprietăților fizico-chimice ale sticlei de geam de regimul de TTC cu reagenți gazoși în condiții de laborator, viteza de extracție a cationilor de  $Na^+$  și caracteristicile stratului dezalcalinizat [128]**

Regim de tratare		Proprietățile sticlei		Viteza de dezalcalinizare a $Na^+$ , $\mu mol Na^+ / (dm^2 \cdot min)$	Caracteristicile stratului dezalcalinizat al sticlei			
Reagent gazos	Temperatura, $^{\circ}C$	Microduritatea, GPa	Stabilitatea la apă, $mg Na_2O/dm^2$		Grosimea stratului dezalcalinizat, $\mu m$	Concentrația relativă de $Na^+$ , $C_{min}/C_0$	Deplasarea benzilor în spectrele IR, $cm^{-1}$	
							1060	960
CHClF <sub>2</sub>	300	4,23	0,50	0,20	0,3	0,8	3	6
	400	4,41	0,42	0,51	0,4	0,7	5	14
	500	4,59	0,24	1,38	0,6	0,6	9	20
	600	4,88	0,13	3,08	0,8	0,4	47	67
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	600	4,85	0,10	3,40	0,8	0,3	50	70
SO <sub>2</sub>	600	4,62	0,18	3,26	0,8	0,3	20	26
SO <sub>2</sub> +CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (1:1)	600	5,03	0,07	9,98	1,0	0,15	55	100
—	20	4,21	0,52	—	—	—	—	—

Notă.  $C_0$  - concentrația de  $Na^+$  în volumul de sticlă.

Utilizând metoda secționării cu soluție de HF a fost determinat că interacțiunea sticlelor industriale cu gaze acide în câmpuri electrice și magnetice duce la modificarea compoziției și structurii SSS la adâncimea de până la 1  $\mu m$  cu un grad de dezalcalinizare de până la 85 %.

Din rezultatele prezentate în tabelul 3.19 rezultă că îmbunătățirea maximă a proprietăților sticlei se asigură la grosimea maximă a stratului dezalcalinizat și gradul lui de dezalcalinizare.

Atingerea dezalcalinizării mai intensive se asigură cu regimul de TTC optim și reagent gazos chimic mai activ. Alt exemplu a influenței regimului de TTC cu reagenți gazoși în condiții de producere asupra proprietăților fizico-chimice ale sticlei de ambalaj decolorată este reprezentat în tabelul 3.20.

**Tabelul 3.20. Dependența proprietăților fizico-chimice ale sticlei de ambalaj decolorată de regimul de TTC cu reagenți gazoși în condiții de producere, viteza de extracție a Na<sup>+</sup>, compoziția și structura stratului dezalcalinizat [157]**

Regimul de tratare		Proprietățile sticlei		Viteza de extracție a Na <sup>+</sup> , μmol Na <sup>+</sup> / (dm <sup>2</sup> ·s)	Caracteristica stratului dezalcalinizat al sticlei	
Reagent gazos	Temperatura, °C	Microdunitatea, GPa	Stabilitatea la apă, mg Na <sub>2</sub> O		Grosimea, μm	Concentrați a relativă Na <sup>+</sup> , C <sub>min</sub> /C <sub>0</sub>
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	500	3,90	0,029	6,8	0,4	0,5
	600	4,01	0,006	15,4	0,6	0,3
SO <sub>2</sub>	600	3,84	0,045	4,7	0,3	0,6
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> cu SO <sub>2</sub> (1:1)	600	4,11	0,003	28,9	0,8	0,2
Fără tratare	–	3,71	0,096	<0,1	–	–

Rezultatele prezentate în tabelul 3.19 și tabelul 3.20 demonstrează existența unei corelații strânse între grosimea stratului dezalcalinizat al sticlei cu reagenți gazoși, proprietățile fizico-chimice, compoziția și structura stratului superficial. Îmbunătățirea maximă a proprietăților fizico-chimice al produselor din sticlă se asigură la grosimea maximă a stratului dezalcalinizat și gradul lui de dezalcalinizare.

În baza experimentelor efectuate a fost stabilit următorul regimul optim de TTC a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură cu procesul dezalcalinizării în condiții de laborator: temperatura – 600 °C, volumul reagentului gazos pentru o tratare – 15 dm<sup>3</sup>, durata tratării – 15 min.

Mecanismele de interacțiune ale sticlelor industriale cu CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, HF, HCl, SO<sub>2</sub> și NO<sub>2</sub>, precum și amestecurile acestor gaze sub influența câmpurilor electromagnetice, în general, sunt asemănătoare și constau în dezalcalinizarea SSS la adâncimea de până la 1,0 μm cu un grad de dezalcalinizare de până la 85 %.

Deci, intensificarea procesului de dezalcalinizare este favorabil pentru îmbunătățirea proprietăților de exploatare ale sticlelor industriale, în primul rând, pentru mărirea stabilității chimice, rezistenței mecanice, stabilității termice și a microdunității lor.

În rezultatul îmbunătățirii proprietăților fizico-chimice se micșorează pierderile produselor industriale la etapele fabricării, depozitării, transportării și exploatării. Produsele industriale cu proprietăți de exploatare mai înalte sunt necesare pentru mărirea productivității liniilor contemporane pentru împachetarea produselor alimentare în ambalaj din sticlă.

Pentru aprecierea calității modificării compoziției și SSS ale sticlelor industriale cu RCF cu procesul dezalcalinizării au fost elaborate următoarele criterii, divizate în două direcții:

1. Criterii pentru aprecierea calității de TTC a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură în condiții de laborator și de producere.

2. Criterii pentru aprecierea calității proprietăților fizico-chimice ale produselor industriale, TTC cu RCF și clorură în condiții de laborator și de producere.

În baza experimentelor efectuate a fost obținute următoarele rezultate.

1. Criterii pentru aprecierea calității de TTC a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură în condiții de laborator și de producere.

#### *1.1. TTC a mostrelor din sticlă cu RCF în condiții de laborator.*

În cazul TTC a mostrelor cu RCF cu procesul dezalcalinizării criteriul principal este omogenitatea intensității produșilor reacției chimice (altfel zis depunerea), care acoperă suprafața sticlei și se verifică vizual. În condiții de laborator calitatea înaltă a TTC este asigurată pentru produsele cave (borcane, butelii, flacoane etc.), precum și pentru bucățile din sticlă, când camera de reacție 7 (vezi fig. 2.1) se află în poziție verticală, iar mostrele 12 se fixează la mijlocul camerei. Metoda de asigurare a calității de TTC a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură în condiții de laborator este prezentată în lucrare [156].

#### *1.2. TTC a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură în condiții de producere.*

Cea mai calitativă TTC a ambalajului din sticlă cu RCF și clorură cu procesul dezalcalinizării a fost efectuată la etapa suflării curate a produselor. Astfel, modul de tratare se realizează numai pentru reagenții, care se află în stare gazoasă.

Calitatea produselor din sticlă TTC cu RCF și clorură cu procesul dezalcalinizării este mai joasă în următoarele locuri ale procesului tehnologic: etapa de răcire ale produselor proaspăt fasonate, conveierul pentru transportarea ambalajului la recoacere și cuptorul de recoacere. Locul în procesul tehnologic pentru tratarea buteliilor proaspăt fasonate cu reagenți gazoși la etapa de răcire este arătat în fig. 3.24.



**Fig. 3.24. Buteliile proaspăt fasonate la etapa de răcire, Fabrica de sticlă din Florești**

Din punct de vedere tehnic locul cel mai convenabil pentru tratarea buteliilor proaspăt fasonate cu RCF și clorură în procesul tehnologic este conveierul pentru transportarea ambalajului la recoacere, care este arătat în fig. 3.25.

Este complicată asigurarea calității de TTC a ambalajului din sticlă, dacă reagentul se află în stare lichidă și solidă. Mai mult decât atât, în unele cazuri locul produsului proaspăt fasonat, care contactează cu reagentul, se defectează.

2. Criterii pentru aprecierea calității proprietăților fizico-chimice ale produselor industriale, TTC cu RCF și clorură în condiții de laborator și de producere.

După TTC a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură în condiții de laborator și de producere au fost determinate următoarele proprietăți fizico-chimice a lor: stabilitatea la apă și acizi, rezistența mecanică, microduritatea și termostabilitatea. Determinarea microdurității și stabilității la apă și acizi este posibilă în orice loc al mostrei sau produsului. Rezistența mecanică și stabilitatea termică se determină numai pentru întreaga mostră sau produs.





**Fig. 3.25. Locul de transportare a buteliilor proaspăt fasonate în cuptorul de recoacere, Fabrica de sticlă din Florești**

Există o dependență direct proporțională între calitatea procesului de TTC a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură cu procesul dezalcalinizării și proprietățile fizico-chimice a lor.

Au fost stabilite regimurile favorabile pentru TTC calitativă a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură cu procesul dezalcalinizării în condiții și de producere în dependență de tipul produselor din sticlă și tehnologia de fasonare a produselor.

Analizând proprietățile fizico-chimice ale mostrelor industriale tratate TTC cu RCF, putem deduce principalii factori de îmbunătățire a stabilității chimice, rezistenței mecanice și a stabilității termice a sticlei industriale, supuse TTC cu reagenți gazoși cu procesul dezalcalinizării care sunt următoarele:

1. Formarea stratului superficial dezalcalinizat mai compact comparând cu masa de bază a mostrei. Prezența stratului superficial compact în sticla dezalcalinizată s-a confirmat cu ajutorul metodelor secționării cu soluția de HF, a spectroscopiei de reflecție în infraroșu și măsurării microdurității.

2. La interacțiunea sticlelor industriale cu reagenți gazoși pe suprafața mostrelor se formează produșii reacțiilor, care conțin cloruri ale metalelor alcaline. Micșorarea conținutului cationilor de  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$  în stratul dezalcalinizat de la 2 la 4 ori duce la mărirea rezistenței mecanice, microdurității, stabilității chimice și termice ale sticlelor anorganice.

3. Micșorarea rupturilor în rețeaua de tetraedre  $[\text{SiO}_4]$ . Micșorarea legăturilor chimice  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$  și  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{K}$  în SSS industriale duce la formarea legăturilor  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  conform reacțiilor (3.1) și (3.2). S-a depistat micșorarea legăturilor chimice  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$  și  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{K}$  și corespunzător formarea legăturilor  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  analizând următoarele spectrele de reflecție în infraroșu. După TTC benzile în domeniul de aproximativ  $960$  și  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , ocupă poziția cu o valoare a numărului de undă mai mare, iar aceasta dovedește despre decurgerea reacției chimice (3.1).

4. Reducerea acțiunii defectelor superficiale. Compactarea stratului dezalcalinizat posibil provoacă micșorarea microfisurilor [59].

5. Formarea tensiunilor de compresiune în stratul dezalcalinizat este favorabil pentru mărirea rezistenței mecanice [100].

În baza cercetărilor efectuate au fost depistate avantajele și dezavantajele TTC a produselor industriale din sticlă cu RCF și clorură.

**Avantaje [152]:**

1. Cea mai eficientă metodă de îmbunătățire a rezistenței chimice a suprafeței produselor cave din sticlă: rezistența la apă și acizi crește de zece ori, rezistența mecanică și microduritatea sporește cu 10-20 %, iar stabilitatea termică - cu 5-10%.

2. Stabilitate pe termen lung a rezistenței chimice a sticlei tratate - câțiva ani.

3. RCF și clorură sunt mai eficienți pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale produselor din sticlă decât  $\text{SO}_2$ .

4. RCF și clorură sunt inofensivi în condiții obișnuite.

5. TTC cu RCF și clorură poate fi utilizată în următoarele locuri ale procesului tehnologic de fabricare a produselor din sticlă: etapa suflării curate a produselor, etapa de răcire a sticlei, conveierul pentru transportarea ambalajului la recoacere și cuptorul de recoacere.

6. În rezultatul îmbunătățirii proprietăților chimice și termomecanice ale sticlelor industriale se micșorează pierderile produselor industriale la etapele fabricării, depozitării, transportării și exploatării de la 2 până la 4 ori.

7. Costuri financiare mici pentru echipamentele utilizate la TTC a produselor din sticlă cu RCF și clorură.

### **Dezavantaje [152]:**

1. O grosime mică a stratului dezalcalinizat al produselor industriale din sticlă (aproximativ 1  $\mu\text{m}$ ) duce la deteriorarea suprafeței produselor în timpul transportării și exploatării și înrăutățirea proprietăților lor fizico-chimice.

2. Stabilitatea slabă a sticlei la alcalii, HF și  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

3. Efectul de sporire a proprietăților mecanice și a stabilității termice la produsele industriale din sticlă în rezultatul TTC cu RCF și clorură și a acoperirii de protecție cu compușii anorganici și organici este aproximativ același și mult mai puțin în comparație cu călirea și schimbul ionic.

4. Un exces de RCF și clorură în timpul TTC duce la formarea pe suprafața sticlei a “stratului ars” care nu se spală complet cu apă și acizi.

5. Echipament complicat pentru dozarea precisă a volumelor mici de reagenți.

6. În timpul TTC se formează gaze toxice, care trebuie de evacuat cu ajutorul unui sistem de evacuare.

7. Regimurile optime de TTC a produselor industriale din sticlă cu RCF și clorură se stabilesc doar în mod experimental.

Utilizarea  $\text{CO}_2$  pentru tratarea buteliilor nu a schimbat stabilitatea la apă a sticlei, totodată partea de volum a gazului a variat de la 0,1 la 100 %. Creșterea maximă a stabilității la apă a buteliilor pentru divin cu capacitatea 0,5 L a fost atinsă la partea de volum a gazelor mai mare în comparație cu tratarea buteliilor de aceeași capacitate pentru suc. În primul rând aceasta este legată de viteza neuniformă de răcire a buteliilor proaspăt fasonate de configurație diversă.

Deci, TTC cu gaze radical sporește stabilitatea la apă a buteliilor. Experimental a fost stabilit că efectul obținut depinde de temperatura sticlei și a reagentului, compoziția sticlei, natura reagentului, partea de volum a gazului în produs, durata tratării, metoda de fasonare a ambalajului, capacitatea și configurația acestora.

Stabilitatea chimică a borcanelor se caracterizează doar cu indicii de calitate. La încercarea borcanelor tratate cu gaze la rezistența la apă, după metodica analogică a determinării rezistenței la apă a buteliilor s-a obținut același rezultat ca și pentru butelii, dar totodată la consumul în exces a gazelor. Acest lucru se explică prin faptul că borcanele se răcesc mai repede ca buteliile. Pentru clarificarea stabilității efectului obținut un lot de butelii au fost tratate cu RCF și clorură. În timpul păstrării de trei ani a buteliilor netratate cu reagenți gazoși rezistența la apă s-a înrăutățit și a încetat să corespundă cerințelor standardelor în vigoare. Totodată, buteliile dezalcalinizate cu gaze și cu suprafața modificată, practic nu au suferit schimbări ce țin de rezistența la apă.

Dezalcalinizarea sticlelor silicaticice cu gazele acide are mult comun cu extracția cationilor metalelor alcaline din SSS cu apa și soluțiile apoase (vezi cubcapitol 3.1. Dezalcalinizarea sticlelor anorganice cu reagenți gazoși, acizii [2, 19, 41, 50, 72, 91, 130, 131], aerul umed [33, 41], plasma cu descărcări electrice [101, 188, 236]. Asemănările pentru toate interacțiunile sus menționate sunt: schimbul ionic de  $\text{Me}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  care are loc datorită difuziei moleculelor de apă din faza gazoasă sau apoasă spre suprafața sticlei, micșorarea concentrației cationilor metalelor alcaline în SSS și hidratarea suprafeței sticlei duce la ruperea legăturilor siloxanice și fragmentarea rețelei de siliciu-oxigen în SSS.

Deosebirele dintre procesele de dezalcalinizare ale sticlelor silicaticice cu gazele acide, apa, soluții apoase, acizi, aerul umed și plasma descărcărilor electrice sunt: interacțiunea sticlei cu apa, soluții apoase, acizii și aerul umed provoacă formarea structurii poroase [2, 6, 7, 19, 41, 50, 91, 130, 131], iar după tratarea mostrelor cu reagenți gazoși și plasma cu descărcări electrice se formează SSS compact, ce confirmă creșterea microdunității [125, 127, 236]. Tratarea sticlei cu reagenți gazoși în condiții industriale și plasma cu descărcări electrice durează câteva seunde, iar interacțiunea cu apa, soluțiile apoase, acizii și aerul umed – multe ore și zile. Sticla reacționează cu apa, soluții apoase, acizii, aerul umed și plasma cu descărcări electrice la temperatura camerei, iar cu reagenți gazoși – la temperatura mai mare ca 300 °C. În rezultatul dezalcalinizării sticlei cu reagenți gazoși și plasma cu descărcări electrice proprietățile fizico-chimice se îmbunătățesc și invers formarea structurii poroase la mostrele după acțiunea apei, soluții apoase, acizii și aerul umed se înrăutățesc. Efectul de sporire a proprietăților fizico-chimice a sticlei, TTC cu reagenți gazoși este esențial mai mare în comparație cu tratarea cu plasma descărcărilor electrice, fiindcă după TTC se obține grosimea stratului dezalcalinizat mai mare.

### **Concluzii la capitolul 3**

1. Experimentele efectuate în condiții de laborator și de producere demonstrează că TTC ale sticlelor industriale și de model anorganice cu reagenți gazoși este însoțită de formarea la suprafața lor a produșilor de reacție sub formă de depuneri. Determinarea compoziției chimice a depunerii contribuie la identificarea cationilor metalelor care se extrag din sticlă, cercetarea cineticii de dezalcalinizare a sticlei și a fenomenelor fizico-chimice care au loc la suprafața sticlei, caracterizarea mecanismului de dezalcalinizare a sticlei și stabilirea legăturii strânsă cu principiile fundamentale ale chimiei fizice.

2. Au fost elaborate criteriile pentru evaluarea intensității dezalcalinizării sticlelor anorganice cu gaze acide: viteza de extracție a cationilor metalelor alcaline din SSS

dezalcalinizate, grosimea produşilor de reacţie pe suprafaţa mostrelor de sticlă, grosimea şi gradul de dezalcalinizare a SSS, modificarea compoziţiei chimice a SSS şi creşterea microdurităţii în stratul dezalcalinizat al sticlei. Cu ajutorul metodei secţionării cu soluţie de HF şi SIR a fost stabilit că interacţiunea sticlei de geam TTC cu reagenţi gazoşi duce la dezalcalinizarea SSS până la adâncimea de 1 µm cu un grad de dezalcalinizare de până la 85 %.

3. Cei mai importanţi factori care influenţează asupra intensităţii procesului de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu gaze acide sunt: temperatura sticlei, compoziţia chimică a sticlei şi a mediului gazos, durata TTC, concentraţia şi umiditatea reagentului gazos, starea suprafeţei mostrelor, influenţa câmpurilor electrice şi magnetice.

4. Din poziţie termodinamică, posibilitatea reacţiilor dintre  $\text{Na}_2\text{O}$  şi reagenţii gazoşi la temperatura de 1000 K scade în următoarea consecutivitate:  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 > \text{NO}_2 + \text{O}_2 > \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl} > \text{SO}_2 + \text{O}_2 > \text{HF} > \text{SO}_3 > \text{CO}_2 > \text{SO}_2 > \text{HCl}$ . În condiţii standard şi la temperatura de 1000 K toţi oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase au capacitatea de a reacţiona cu fluorură, clorură şi bromură de hidrogen, oxizii de sulf şi azot, amestecurile acestor gaze. În condiţii de laborator şi de producere a fost determinat că mai activ dezalcalinizează sticlele amestecul din  $\text{SO}_2$  şi  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  sau  $\text{CHClF}_2$ . Dintre oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, mai activ reacţionează cu gaze acide  $\text{Na}_2\text{O}$ .

5. Regimul optim de TTC a produselor industriale din sticlă cu reagenţi gazoşi în condiţii de laborator este următorul: temperatura – de la 550 la 600 °C, durata – 15 minute, cantitatea de reagent pentru o tratare - 0,67 mol. Regimurile optime pentru îmbunătăţirea proprietăţilor fizice şi chimice a ambalajului, TTC cu RCF şi clorură cu procesul dezalcalinizării în condiţii de producere: temperatura – de la 550 la 650 °C, durata - de la 1 s până la 5 s, partea de volum a gazului la un produs (raportul volumului de gaz către capacitatea buteliei sau borcanului) – aproximativ de 1,0 %.

6. Metoda TTC cu RCF este cea mai eficientă pentru sporirea stabilităţii la apă şi acizi ale suprafeţei sticlelor industriale şi concomitent creşte rezistenţa mecanică - cu 20-30 %, microduritatea şi stabilitatea termică – cu 5-10 %. Sub influenţa câmpurilor electrice viteza de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu gaze acide în condiţii de laborator creşte de 2-3 ori. În rezultatul TTC a ambalajului cu reagenţi gazoşi în câmpuri electromagnetice în condiţii de laborator şi industriale sporeşte stabilitatea la apă a sticlei de zeci de ori, stabilitatea termică – cu 5-10 % şi microduritatea – cu 10-20 %.

## **4. INTERACȚIUNEA STICLELOR INDUSTRIALE CU REAGENȚI GAZOȘI CE CONȚIN FLUORURĂ FĂRĂ PROCESUL DEZALCALINIZĂRII**

### **4.1. Proprietățile fizico-chimice ale sticlelor industriale tratate termochimic cu reagenți gazoși ce conțin fluorură fără procesul dezalcalinizării**

Experimentele efectuate la Fabrica de sticlă din Florești au demonstrat că RCF activ dezalcalinizează sticla de ambalaj. În afară de procesul de dezalcalinizare a fost depistat și alt mecanism de interacțiune a sticlelor industriale cu RCF.

O atenție deosebită trebuie acordată diferențelor dintre metodele de realizare a experimentelor privind TTC cu RCF în condiții de laborator și de producere [220].

În primul rând, reagenții gazoși, în condiții de producere, reacționează mai bine cu suprafața produselor din sticlă proaspăt fasonate. Este dovedit faptul că, suprafața produselor din sticlă, precum și la alte materiale la această etapă, este mult mai activă în comparație cu suprafața produselor care au fost răcite și apoi reîncălzite în condiții de laborator.

În al doilea rând, TTC a produselor din sticlă cu reagenți gazoși, în condiții de producere, nu încălcă starea naturală a suprafeței sticlei și nici condițiile de fabricare a acestora. Suprafața produselor din sticlă poate fi deteriorată când are loc realizarea experimentelor în condiții de laborator.

În al treilea rând, efectul reagenților gazoși asupra SSS industriale la etapa de formare are loc la o temperatură mai mare în comparație cu experimentele promovate în condiții de laborator. Astfel, produsele din sticlă proaspăt fasonate au temperatura ce variază între 600-900 °C, iar în cercetările efectuate în condiții de laborator mostrele pot fi încălzite până la 600 °C (pentru a evita defectarea).

În al patrulea rând, cercetările efectuate în condiții de laborator se realizează la instalația specială (vezi fig. 2.1) pentru TTC a produselor din sticlă cu RCF, iar mediul gazos din interiorul camerei cuptorului poate să aibă efect în timpul tratării. Materialul camerei cuptorului, deasemenea poate să afecteze asupra vitezei de interacțiune a mostrelor din sticlă cu reagenții gazoși.

A cincea diferență constă în durata TTC a produselor din sticlă cu RCF. În condiții de laborator tratarea sticlei durează de obicei, de la câteva minute până la câteva ore, pe când timpul de tratare a produselor proaspăt fasonate durează doar câteva secunde.

Următoarea diferență dintre TTC în condiții de laborator și de producere, poate fi diferențierea modului de dozare și suflare a reagentului gazos asupra mostrelor din sticlă.

Argumentele sus menționate, permit de a concluziona faptul că natura interacțiunii chimice a sticlelor anorganice cu reagenți gazoși poate fi diferită, în dependență de condițiile de tratare, respectiv și rezultatele cercetărilor realizate în condiții de laborator sau de producere nu pot fi considerate identice.

Pentru ambalajul din sticlă până și după TTC cu RCF au fost determinate stabilitatea la apă, rezistența mecanică, microduritatea și stabilitatea termică.

Influența TTC cu RCF asupra stabilității la apă a sticlei transparent incoloră este prezentată în tabelul 4.1.

**Tabelul 4.1. Stabilitatea la apă a buteliilor din sticlă transparent incoloră pentru suc cu capacitatea 0,5 L tratate cu RCF [127, 156]**

Reagent Gazos	Consumul de RCF pentru o butelie, mL	Partea de volum a RCF, %	Stabilitatea la apă a sticlei, mg Na <sub>2</sub> O	Caracterul depunerii de dezalcalinizare
HF	0,5	0,10	0,000	Urme
	5,0	1,00	0,012	Intensiv
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,25	0,05	0,058	Lipsesc
	0,5	0,10	0,000	Urme
	2,0	0,40	0,003	Intensiv
CHClF <sub>2</sub>	0,25	0,05	0,062	Lipsesc
	0,5	0,10	0,000	Urme
	2,0	0,40	0,006	Intensiv
	10,0	2,00	0,009	„Strat ars”
Fără TTC	–	–	0,096	–

Stabilitatea la apă a buteliilor netratate conform cerințelor tehnice nu depășește 0,108 mg Na<sub>2</sub>O. După tratarea cu RCF brusc sporește stabilitatea la apă a sticlei. Mărirea stabilității la apă a buteliilor supuse TTC cu RCF și clorură a fost obținută prin două regimuri diferite. În primul caz, în butelie s-a introdus un volum de reagent de la 2,0 până la 10,0 mL. În rezultatul interacțiunii pe suprafața sticlei s-a format o depunere intensivă albă, ce caracterizează decurgerea procesului de dezalcalinizare. Microduritatea sticlei după dezalcalinizare crește cu 10-15 %.

Îmbunătățirea radicală a stabilității la apă a buteliilor a fost realizată după un al doilea regim de tratare, când într-un produs s-a introdus mai puțin de 2,0 mL de gaz. Din datele tabelului se vede că, stabilitatea la apă a buteliilor în acest caz nu a depășit 0,003 mg Na<sub>2</sub>O sau practic Na<sup>+</sup> nu s-a extras din sticlă în apă. Prin regimul dat de tratare, la suprafața sticlei se observă doar urme de depuneri sau lipsesc. Microduritatea sticlei după așa regim de tratare nu se schimbă. Prin urmare, în acest caz dezalcalinizarea suprafeței sticlei practic nu a avut loc. Astfel așa TTC, convențional, a fost numită „modificarea” suprafeței sticlei.

Pentru regimul optim la TTC a ambalajului din sticlă, volumul RCF și clorură pentru un produs alcătuiește aproximativ 0,1-0,2 % din volumul lui. Sunt motive de a se presupune, că în timpul unei astfel de tratări are loc o substituie a grupelor OH și parțial a anionilor punților de oxigen cu anionii de F<sup>-</sup>, în rezultatul căreia se preîntâmpină crearea a celor mai slabe legături pe suprafața sticlei ≡Si-OH [5, 14, 68, 108, 110, 132].

TTC cu RCF radical sporește rezistența la apă a buteliilor. Influența TTC cu RCF asupra rezistenței la apă a sticlei transparent incoloră este prezentată în tabelul 4.2.

**Tabelul 4.2. Stabilitatea la apă a buteliilor din sticlă transparent incoloră pentru divin cu capacitatea 0,5 L tratate cu RCF [152]**

Reagent gazos	Consumul de RCF pentru o butelie, mL	Partea de volum a RCF, %	Rezistența la apă a sticlei, mg Na <sub>2</sub> O	Caracterul depunerii de dezalcalinizare
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,1	0,02	0,090	Lipsesc
	0,25	0,05	0,072	Lipsesc
	0,5	0,10	0,012	Urme
	1,0	0,20	0,000	Urme
	2,0	0,40	0,003	Intensiv
	5,0	1,0	0,012	„Strat ars”
	10,0	2,0	0,015	„Strat ars”
CHClF <sub>2</sub>	0,25	0,05	0,069	Lipsesc
	0,5	0,10	0,009	Urme
	1,0	0,2	0,000	Lipsesc
	2,0	0,4	0,012	Intensiv
	5,0	1,0	0,006	„Strat ars”
	10,0	2,0	0,012	„Strat ars”
Fără TTC	–	–	0,087	Lipsesc

Compararea rezultatelor prezentate în tabelul 4.1 și tabelul 4.2 ne arată că regimurile optime de TTC cu RCF fără procesul dezalcalinizării sunt apropiate.

Alt exemplu al influenței TTC cu RCF asupra rezistenței la apă a buteliilor din sticlă transparent incoloră pentru vodcă cu capacitatea 0,2 L tratate cu RCF este prezentat în tabelul 4.3.

Din rezultatele tabelului 4.1, tabelul 4.2 și a tabelului 4.3 rezultă că efectul de îmbunătățire a stabilității la apă a sticlei transparent incoloră pentru buteliile cu diferită capacitate este identic. Pentru determinarea factorilor care influențează asupra stabilității la apă a buteliilor din sticla tratată cu RCF a fost utilizată AS.



**Tabelul 4.3. Stabilitatea la apă a buteliilor din sticlă transparent incoloră pentru vodcă cu capacitatea 0,2 L tratate cu RCF**

Reagent gazos	Consumul de RCF pentru o butelie, mL	Partea de volum a RCF, %	Stabilitatea la apă a sticlei, mg Na <sub>2</sub> O	Caracterul depunerii de dezalcalinizare
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,1	0,05	0,063	Lipsesc
	0,2	0,10	0,006	Urme
	0,4	0,20	0,000	Urme
	1,0	0,50	0,003	Intensiv
	2,0	1,00	0,006	„Strat ars”
	5,0	2,50	0,012	„Strat ars”
CHClF <sub>2</sub>	0,1	0,05	0,072	Lipsesc
	0,2	0,10	0,003	Urme
	0,5	0,25	0,000	Urme
	1,0	0,50	0,009	Intensiv
	2,0	1,00	0,009	„Strat ars”
	10,0	5,00	0,015	„Strat ars”
Fără TTC	–	–	0,090	Lipsesc

Elaborarea AS se începe din construirea calculatoarelor. Astăzi AS se folosește în toate domeniile de activitate a omului [48, 189, 205]. Sadovschii V. N. caracterizează noțiunea „AS” așa: „AS reprezintă un ansamblu de metode și procedee de formare și luare a deciziilor la proiectare, construire și conducerea obiectelor complexe, sociale, economice, tehnice etc.” [205].

Practica ultimilor ani dezvăluie un șir de probleme cercetate și aprobate care nu e posibilă prin metodele tradiționale studierea disciplinelor științifice care se ocupă cu cercetarea proprietăților obiectelor concrete.

Cele mai importante principii ale AS sunt [205]:

1. Luarea deciziei ar trebui să înceapă cu identificarea și formularea exactă a obiectivelor finale, precum și criteriile de care realizarea acestora poate fi apreciată.
2. Ar trebui luată în considerație problema, ca un întreg și anume ca un sistem unic și de a identifica toate consecințele și relațiile pentru fiecare soluție.
3. Nevoia de a identifica și de a analiza posibilele căi alternative de realizare a scopului.
4. Scopurile subsistemelor individuale nu ar trebui să se conflicte cu obiectivele sistemului.

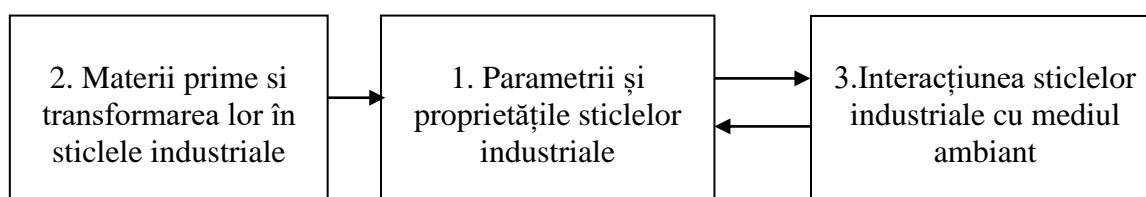
Există multe definiții ale noțiunii de „sistem”. Zaițev O. S. definește sistemul, după cum urmează: „sistemul prezintă o totalitate de elemente, ce se află într-o interacțiune determinată

una față de alta, comunicându-i un caracter integru” [189]. Ca elemente se înțelege: substanțe, particule, piese, proprietăți, structură, legi, adică, obiectele materiale și abstracte.

Cea mai dificilă și responsabilă etapă în procesul AS constă în construirea a unui model generalizat care arată prezența tuturor factorilor și relațiilor dintre ele, care pot influența procesul de luare a deciziilor [189]. O abordare unică pentru elaborarea unui model generalizat de factori comuni lipsește.

Stabilitatea la apă a buteliilor din sticlă din poziția AS prezintă un sistem de elemente sau factori, care se află în interlegătura reciprocă. În modelul generalizat al factorilor, care influențează stabilitatea la apă a sticlelor industriale, evidențiem trei blocuri principali, care sunt prezentați în fig. 4.1 [231].

Factorii blocului „1. Parametrii și proprietățile sticlelor industriale” caracterizează sticla industrială și produsele din sticlă din poziția generală, adică parametrii și proprietățile care sunt caracteristice oricăror materiale și produse: compoziția și tipul structurii sticlei; parametrii geometrici ai produselor din sticlă (formă, dimensiuni, configurație); starea suprafeței sticlei; omogenitatea; proprietățile fizice, chimice, tehnologice și de exploatare ale sticlelor etc.



**Fig. 4.1. Schema bloc a factorilor care influențează stabilitatea la apă a sticlelor industriale [231]**

Al doilea bloc „2. Materii prime și transformarea lor în sticlele industriale” este format din factorii care caracterizează obținerea sticlelor industriale din amestec: calitatea materiilor prime și a pregătirii lor, obținerea amestecului, topirea amestecului și fasonarea produselor industriale din sticlă, recoacerea și controlul calității produselor din sticlă etc.

Al treilea bloc de factori „3. Interacțiunea sticlelor industriale cu mediul ambiant” caracterizează interacțiunea produselor industriale din sticlă cu mediul ambiant: condițiile de exploatare ale produselor din sticlă (temperatura, presiunea, umiditatea aerului etc); proprietățile reagenților gazoși, lichizi și solizi, care reacționează cu sticlele industriale; domeniile de utilizare ale produselor industriale din sticlă etc.

Fiecare bloc conține mai multe grupe și subgrupe de factori. În fig. 4.2 sunt prezentate grupele și subgrupele de factori al blocului central „1. Parametrii și proprietățile ale sticlelor industriale” [231].

În etapa următoare, sunt prezentați factorii legați de o subgrupă separată. De exemplu, subgrupa „1.2.4. Proprietățile de exploatare” include proprietățile: „1.2.4.1. Proprietățile fizice” și „1.2.4.2. Proprietățile chimice”. În continuare se concretizează „1.2.4.1. Proprietățile fizice”: „1.2.4.1.1. Proprietățile generale”, „1.2.4.1.2. Proprietățile mecanice” etc. Stabilitatea la apă intră în „1.2.4. 2. Proprietățile chimice”.

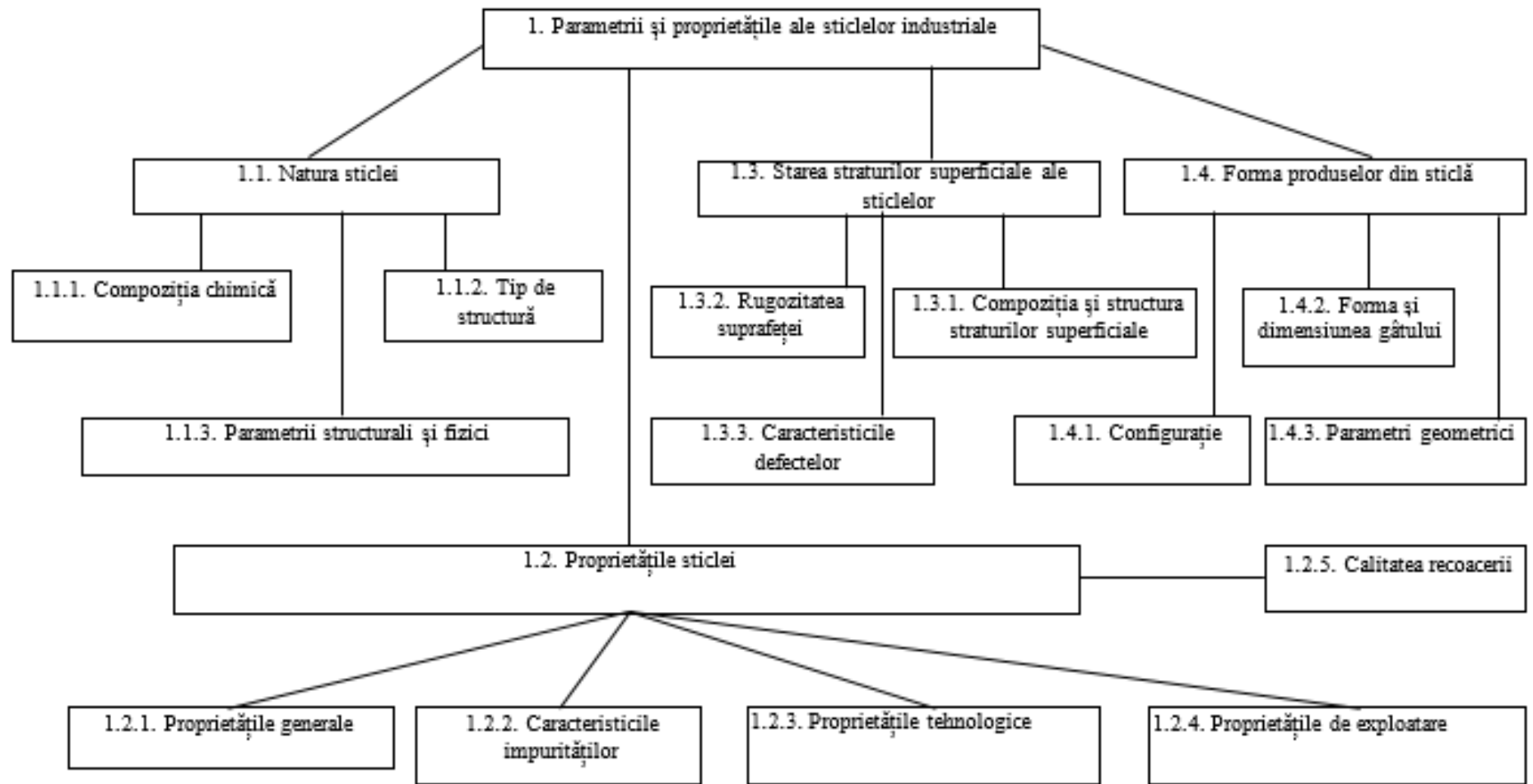
Dintre factorii unei subgrupe (sau grupe), precum și dintre factorii a diferitor subgrupe (sau grupe), există anumite relații. Deci, de exemplu, stabilitatea la apă („1.2.4. Proprietățile de exploatare”) depinde de compoziția chimică a sticlei (subgrupa de factori 1.1.1), tipul de structură (subgrupa de factori 1.1.2), parametrii structurali și fizici (subgrupa de factori 1.1.3), prezența diferitor tipuri de impurități (subgrupa de factori 1.2.2), tehnologia de fabricare a sticlelor și condiții de exploatare (blocuri de factori 2 și 3) etc.

În continuare, se stabilește influența fiecărui factor asupra rezistenței la apă a sticlei. De exemplu, cum influențează asupra stabilității la apă compoziția chimică a sticlei (grupa de factori 1.1 Natura sticlei), calitatea recoacerii (grupa de factori 1.2. Proprietățile sticlei) compoziția și SSS (grupa de factori 1.3. Starea straturilor superficiale ale sticlelor), omogenitatea sticlei (subgrupa de factori „1.2.1. Proprietățile generale”) etc.

Asemănător se caracterizează grupele și subgrupele de factori pentru blocurile „2. Materii prime și transformarea lor în sticlele industriale” și „3. Interacțiunea sticlelor industriale cu mediul ambiant”.

Apoi urmează etapa cea mai dificilă și responsabilă - aranjarea factorilor în funcție de gradul lor de importanță. Pentru aceasta, se determină o relație cantitativă între fiecare factor și rezistența la apă a sticlei.

În cazurile în care lipsește aprecierea cantitativă, atunci se ia în considerare influența calitativă a acestui factor asupra rezistenței la apă a sticlei. Trebuie remarcat faptul că influența multor factori asupra stabilității la apă a sticlelor industriale nu este cercetată [231].



**Fig. 4.2. Grupele și subgrupele de factori a blocului „1. Parametrii și proprietățile sticlelor industriale” [23, 2230, 231]**

Rezistența mecanică a buteliilor și borcanelor a fost caracterizat prin RPIH. Presiunea s-a ridicat uniform cu ajutorul presei până la distrugerea produsului. Pentru fiecare regim de tratare s-au încercat nu mai puțin de 20 de produse. Tratarea suprafețelor interioare a produselor din sticlă cu RCF fără procesul dezalcalinizării nu schimbă esențial RPIH a lor, din care cauză mai departe au fost tratate suprafețele exterioare a borcanelor și buteliilor. TTC a buteliilor și borcanelor cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  și  $\text{CHClF}_2$  mărește rezistența mecanică a lor până la 10 %.

Suplimentar borcanele au fost încercate la RECV a produsului din sticlă și la RECP. Borcanele au fost aranjate între plăcile de reazem a presei în așa mod ca rostul să fie permanent în una și aceeași poziție. Numărul de borcane pentru încercare în fiecare lot alcătuiește nu mai puțin de 20 bucăți. Pentru obținerea rezultatelor comparabile, borcanele au fost selectate de la una și aceeași formă a mașinei de fasonare.

Valorile RECV ale borcanelor trebuie să fie nu mai puțin 3,00 kN, iar valorile RECP ale articolelor trebuie să fie mai mari de 1,20 kN. Valorile de mai sus se explică prin faptul că borcanele sunt supuse unor forțe mecanice semnificative în timpul conservării alimentelor [146]. La sterilizarea conservelor se formează o presiune destul de mare în interiorul borcanelor datorită faptului că la umplerea produselor din sticlă cu alimente, o parte din spațiul de aer rămâne liber. În conformitate cu cerințele tehnice borcanele cu o capacitate de până la 1000  $\text{cm}^3$  trebuie să reziste la o presiune hidrostatică internă de cel puțin 400 kPa, borcanele cu o capacitate de la 1000 până la 3000  $\text{cm}^3$  - cel puțin 300 kPa, iar cele cu o capacitate de la 3000 până la 5000  $\text{cm}^3$  - cel puțin 150 kPa.

Testarea borcanelor în conformitate cu documentele de reglementare ne permite de a determina potrivirea unui anumit lot de sticlă pentru exploatare. Așa tehnică de determinare a proprietăților mecanice ale borcanelor nu stabilește nivelul real al rezistenței mecanice a lor. Din acest motiv în experimentele noastre a fost măsurată rezistența mecanică maximă a borcanelor, adică produsele din sticlă au fost testate pe RECP, RECV și RPIH până când au fost complet distruse. Am depistat o împrăștiere semnificativă a valorilor rezistenței mecanice a borcanelor. Ca exemplu, în tabelul 4.4 sunt prezentate rezultatele determinării RECP a borcanelor de diferite capacități și unii indicatori statistici.

**Tabelul 4.4. Rezistența mecanică a borcanelor [225]**

Capacitatea borcanului, $\text{cm}^3$	RECP, kN			S, kN	W, %
	Fmin	Fmed	Fmax		
350	1,85	2,85	4,13	0,54	21,4
650	0,93	2,07	2,84	0,36	27,8

Datele tabelului 4.4 demonstrează că valoarea maximă a RECP depășește valoarea minimă de 2-3 ori. S-a constatat următoarea regularitate - cu cât capacitatea borcanelor este mai mică, cu atât rezistența mecanică a acestora este mai mare și împrăștierea rezultatelor este mai mică, precum și coeficientul de variație W este mai mic. De asemenea, a fost verificată prezența unor valori a rezistenței mecanice a borcanelor care brusc se deosebesc și nu trebuie luate în considerare. Pentru aceasta, a fost calculată abaterea medie pătratică corectată a unor rezultate (standard) S.

Analiza rezultatelor obținute a arătat că aproximativ 10-15% din borcanele cu o capacitate de 650 cm<sup>3</sup> și 1000 cm<sup>3</sup> nu corespund cerințelor tehnice pentru rezistență mecanică. Factorii care influențează rezistența mecanică și microduritatea au fost determinați din poziția AS [23].

Influența regimului de TTC cu CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> fără procesul dezalcalinizării asupra borcanelor cu capacitatea de 0,35 L la RECP este prezentată în tabelul 4.5.

**Tabelul 4.5. Rezistența mecanică a borcanelor TTC cu reagenți gazoși [228]**

Regimul de tratare sticlei	RECP, kN			Sporirea RECP, ΔPmed, %
	Pmin	Pmax	P med	
Fără tratare	1,93	3,92	2,61	–
Modificare cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2,59	4,28	3,20	22,6

Deci, TTC a ambalajului din sticlă cu reagenți gazoși mărește rezistența mecanică medie cu 22,6 %, totodată nivelul minimal al rezistenței crește mai mult și anume până la 34 %, ce este foarte important [186].

O așa îmbunătățire a rezistenței mecanice se obține la acoperirea ambalajului cu diferiți compuși [37, 195, 211]. Nivelul atins de sporire a rezistenței (tabelul 4.5) va permite de a micșora pierderile ambalajului din sticlă de câteva ori, cât la confecționarea, transportarea, atât și la ambalarea cu produse alimentare. În afară de aceasta, îmbunătățirea nivelului minim al rezistenței mecanice la produsele din sticlă va permite de a micșora întreruperile de lucru a utilajului de ambalare cu o productivitate înaltă.

RECV a corpurilor borcanelor tratate cu CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> fără procesul dezalcalinizării nu se deosebea de rezistența produselor netratate (în limita erorii experimentului).

Modificarea suprafețelor produselor cu RCF fără procesul dezalcalinizării nu schimbă microduritatea sticlei. Aceasta înseamnă că la un așa regim de tratare nu are loc dezalcalinizarea stratului superficial. Despre aceasta ne demonstrează și lipsa depunerilor la probele tratate.

Influența TTC cu RCF fără procesul dezalcalinizării asupra stabilității termice a buteliilor și borcanelor a fost determinată la Fabrica de sticlă din Florești. Experimentele au arătat că după TTC cu  $\text{CHClF}_2$  și  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  stabilitatea termică a ambalajului din sticlă se mărește de la 5 la 10 %.

La încercarea produselor netratate acestea crăpau mai frecvent pe corp, în același timp buteliile și borcanele TTC cu RCF fără procesul dezalcalinizării se distrugau numai la fund, întrucât la suflarea exterioară a produselor fundul nu se trata. Aceasta confirmă faptul că îmbunătățirea proprietăților ambalajului din sticlă are legătură cu TTC cu gaze.

Rezultatele obținute la cercetarea stabilității chimice a ambalajului din sticlă tratat cu diverse gaze corelează cu datele prezente în literatură [167, 84], iar argumentarea creșterii rezistenței mecanice a buteliilor și stabilității termice ale acestora la recoacerea în atmosfera gazelor de ardere a fost făcută încă de C. J. Peddle [94]. Măsurarea microdunității sticlei de ambalaj, dezalcalinizată și modificată cu diferite gaze pentru prima dată a fost efectuată în cadrul laboratorului de Chimie fizică și ecologică a USARB.

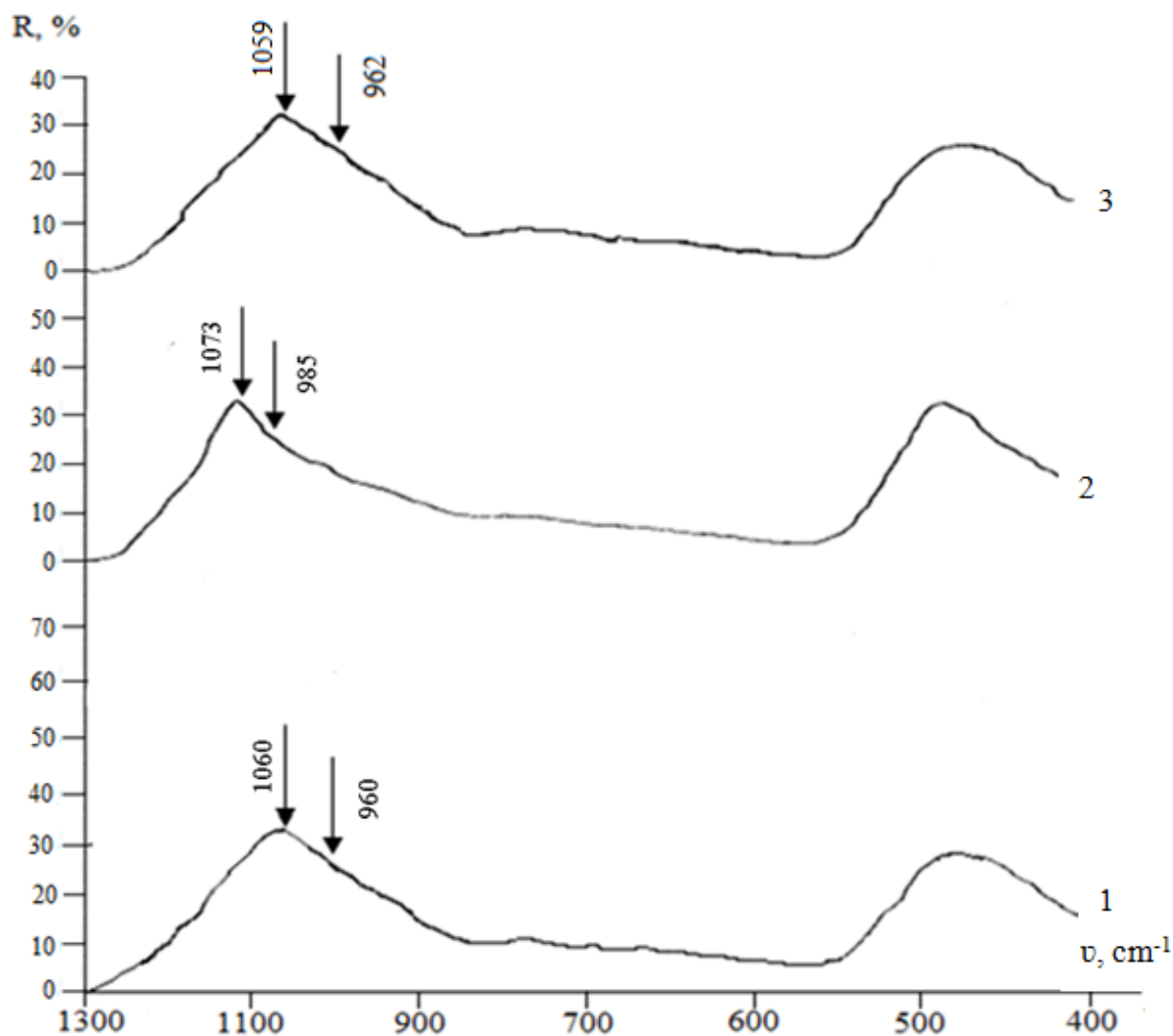
Eficacitatea sporirii proprietăților de exploatare a ambalajului din sticlă TTC cu reagenți gazoși se compară cu TTM [179, 215], cu schimbul ionic din faza solidă [53, 55, 186], cu acoperirea prin depuneri de  $\text{SnO}_2$  [195] și este mai joasă decât călirea [195].

#### **4.2. Compoziția și structura straturilor superficiale ale sticlelor industriale modificate cu reagenți ce conțin fluorură**

Pentru cercetarea mecanismului de interacțiune sticlelor industriale cu RCF a fost analizată compoziția și SSS al sticlelor cu ajutorul SIR și metodei secționării cu soluția HF.

În fig. 4.3 spectrele de reflecție în infraroșu a sticlei de geam până și după tratare cu  $\text{CHClF}_2$  cu procesul dezalcalinizării se deosebesc de cele care au fost obținute la tratarea cu același reagent, dar fără procesul dezalcalinizării.

În primul rând, după reacția chimică, benzile din domeniul de aproximativ 960 și  $1060\text{ cm}^{-1}$  ocupă poziția cu valoarea numărului de undă mai mare, iar aceasta dovedește micșorarea în SSS a metalelor alcaline și corespunzător îmbogățirea cu  $\text{SiO}_2$  [45, 118].



**Fig. 4.3. Spectrele de reflecție în infraroșu ale mostrelor din sticlă de geam netratată (1), tratată cu  $\text{CHClF}_2$  cu procesul dezalcalinizării (2), tratată cu  $\text{CHClF}_2$  fără procesul dezalcalinizării (3) [24]**

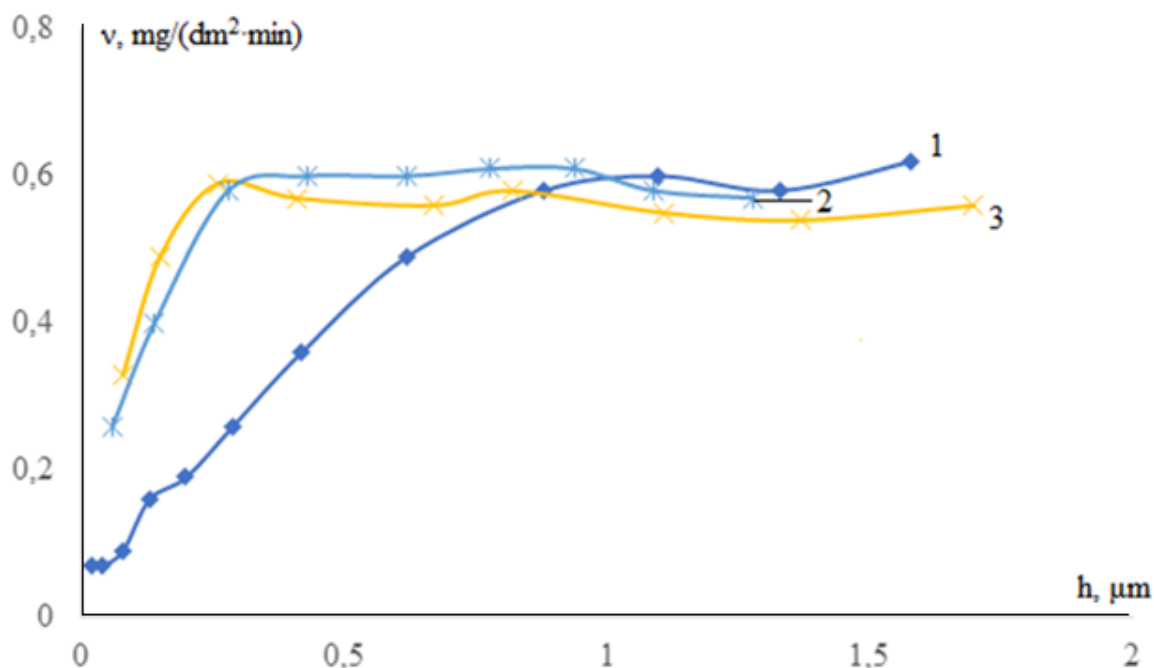
După tratarea mostrei cu  $\text{CHClF}_2$  fără procesul dezalcalinizării spectrul de reflecție nr.3 practic este identic cu spectrul sticlei fără tratare (spectrul nr. 1). Rezultă că o așa TTC nu provoacă dezalcalinizarea sticlei. În cazul dat regimul de TTC a sticlei cu  $\text{CHClF}_2$  a fost: temperatura –  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , cantitatea de reagent pentru o tratare - 0,67 mol, durata tratării – orientativ câteva secunde. Trebuie de subliniat, că stabilitatea la apă a sticlei fără procesul dezalcalinizării a fost de câteva ori mai mare în comparație cu sticla fără TTC.

În fig. 4.4 sunt prezentate graficele vitezei de dizolvare cu soluția HF a mostrelor din sticlă de geam TTC cu  $\text{CHClF}_2$  cu și fără procesul dezalcalinizării.

Regimul de TTC a sticlei cu  $\text{CHClF}_2$  cu procesul dezalcalinizării (graficul 1) a fost următorul: temperatura –  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , cantitatea de reagent pentru tratare - 0,67 mol, durata tratării –



15 min. În al doilea caz, structura suprafeței sticlei a fost modificată fără procesul dezalcalinizării (graficul 2) în condiții de laborator: temperatura – 600 °C, cantitatea de reagent pentru o tratare - 0,67 mol, durata tratării – orientativ câteva secunde.



**Fig. 4.4. Dependenta vitezei dizolvării cu soluția HF a sticlei de geam, tratată cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  cu procesul dezalcalinizării (1), tratată cu  $\text{CHClF}_2$  fără procesul dezalcalinizării (2) și netratată (3) [24]**

Dependenta grafică 3 demonstrează că mostra netratată se dizolvă cu aceeași viteză medie, cu excepția unui strat superficial de aproximativ 0,2  $\mu\text{m}$ . Acest fapt se explică că în procesul de formare a sticlei de geam există o evaporare parțială a alcalinilor. După TTC cu reagenți gazoși viteza de dizolvare a sticlei se reduce esențial la o adâncime de aproximativ 0,8  $\mu\text{m}$ . Micșorarea vitezei de dizolvare a sticlei după TTC este legată cu dezalcalinizarea stratului superficial și compactarea lui. După dizolvarea stratului dezalcalinizat la o adâncime de aproximativ 0,8  $\mu\text{m}$  viteza de dizolvare a sticlei crește până la valoarea care o are sticla fără TTC.

Mostra de sticlă de geam ce a fost TTC cu  $\text{CHClF}_2$  după regimul fără dezalcalinizare, însă cu îmbunătățirea esențială a stabilității la apă, a fost realizată asemănător cu experimentele efectuate cu ambalajul din sticlă în condiții de fabricare.

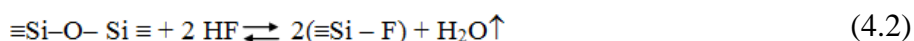
Dependențele grafice 3 și 2 sunt apropiate după formă, ca și după viteza medie de dizolvare cu soluția HF a sticlei. În același timp se observă diferența mare dintre dependențele

grafice 1 și 2 după forma și viteza medie de dizolvare a sticlei, adică rezultă că TTC a sticlei de geam cu RCF și clorură după regimul modificarea suprafeței nu este însoțită de dezalcalinizare.

Microduritatea sticlei tratată cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  după regimul de modificare este identică pentru sticla netratată și acest lucru, încă o dată ne confirmă lipsa procesului de dezalcalinizare.

Convențional interacțiunea sticlelor industriale cu RCF a fost divizată în trei stadii. Inițial reagentul gazos în produsul ferbinte se descompune, formând moleculele de HF (vezi formula 3.4). Apoi moleculele de HF se descompun în ioni și mai departe se modifică compoziția și structura suprafeței sticlei, adică a SSS. Posibil, în cazul dat are loc o substituție pe suprafața sticlei a grupelor  $\text{OH}^-$  și parțial a anionilor punților de oxigen cu anioni  $\text{F}^-$ , datorită razelor ionice apropiate, în rezultatul căreia se preîntâmpină crearea celor mai slabe legături de pe suprafața sticlei  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  [2, 14, 108].

Reacția substituirii pe suprafața sticlei a grupelor  $\text{OH}^-$  și a părții celor mai capabile de reacție a anionilor punților de oxigen (aproximativ 3-5 % din toată cantitatea oxigenului din sticlă) cu anionii de  $\text{F}^-$  poate fi prezentată în felul următor:



În baza experimentelor efectuate a fost elaborat procedeul pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării.

Rezultate relevante au fost prezentate în brevetul de invenție al Republicii Moldova nr.1543 (13) Y din 30 iunie 2021 (Anexa 2) în care se propune tratarea concomitentă a produselor din sticlă prin acțiunea termomagnetică și termochimică cu reagenți gazoși. Obiectivul principal al acestei cercetări constă în creșterea mai mare a stabilității chimice, rezistenței mecanice și microdurității produselor din sticlă în comparație cu mărirea acestor proprietăți prezentate în capitolul 3.

Îmbunătățirea proprietăților la buteliile tratate concomitent cu câmp magnetic și cu reagenți gazoși este mai mare decât efectul sumar la tratarea termomagnetică separată și tratarea termochimică cu reagenți gazoși. Efectul obținut se explică prin faptul realizării procesului de dezalcalinizare la temperatura mai înaltă comparând cu analogul proxim și al intensificării procesului de dezalcalinizare a sticlei cu reagenți gazoși în câmpul magnetic. Următorul avantaj al procedeului dat constă în ocuparea unui loc mai mic sub instalația pentru TTM și TTC și corespunzător prin deservire liniei tehnologice în condiții mai favorabile.

Influența TTM și TTC cu reagenți gazoși asupra proprietăților produselor din sticlă sunt prezentate în tabelul 4.6 [142, 145].

**Tabelul 4.6. Influența TTM și TTC cu reagenți gazoși a buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 L asupra proprietăților lor [145]**

Nr. d/o a regimului de tratare	Starea sticlei	RPIH, MPa	Stabilitatea la apă, mg Na <sub>2</sub> O	Microduritatea, GPa
1.	Fără tratare	1,34	0,092	4,23
2.	TTM: CMC – 0,25 T, t – 600 ° C.	1,68	0,092	4,75
3.	TTM: CMV – 0,05 T, t – 600 ° C.	1,47	0,092	4,43
4.	TTM: CMI–0,15 T, t – 600 ° C.	1,56	0,092	4,57
5.	TTC cu SO <sub>2</sub> : t – 550 ° C, consumul de gaz pentru o butelie (CG) – 2,0mL.	1,39	0,036	4,36
6.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> : t – 550 ° C, CG – 2,0 mL.	1,43	0,013	4,40
7.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1): t – 550 ° C, CG – 2,0 mL.	1,46	0,006	4,48
8.	Regimul 2, apoi regimul 5.	1,78	0,023	4,90
9.	Regimul 3, apoi regimul 6.	1,65	0,003	4,69
10.	Regimul 4, apoi regimul 7.	1,77	0,000	4,86
11.	Tratare concomitentă la t – 600 ° C cu CMC (0,25 T) și cu SO <sub>2</sub> (CG – 2,0 mL)	1,85	0,005	4,98
12.	Tratare concomitentă la t – 600 ° C cu CMV (0,05 T) și cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (CG – 2,0 mL)	1,74	0,000	4,73
13.	Tratare concomitentă la t – 600 ° C cu CMI (0,15 T) și cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1) (CG – 2,0 mL)	1,87	0,000	4,94
14.	Tratare concomitentă la t – 600 ° C cu CMC (0,25 T) și cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1) (CG - 2,0 mL)	1,92	0,000	5,16
15.	TTC cu CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> : t – 550 ° C, CG – 0,5 mL.	1,40	0,000	4,26
16.	Regimul 3 cu regimul 15.	1,50	0,000	4,45

Din datele prezentate în tabelul 4.6 se observă că după TTM la temperatura de 600 °C, rezistența mecanică a buteliilor crește cu 10–25 %, microduritatea - cu 5-10 %, iar stabilitatea la apă nu se schimbă. În rezultatul TTC a buteliilor cu reagenți gazoși la temperatura 600 °C (regimuri de tratare nr. 5-7 cu procesul dezalcalinizării) stabilitatea la apă a sticlei crește de câteva ori, rezistența mecanică și microduritatea cu 5-10 %. Regimul de TTC cu CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> fără procesul dezalcalinizării nr. 15 asigură mai mare sporirea stabilității la apă a sticlei în comparație cu regimul nr. 6, iar RPIH a buteliilor se mărește mai puțin și microduritatea sticlei nu se schimbă.

Rezultate mai înalte obținem la tratarea combinată a buteliilor. Inițial tratăm buteliile cu câmp magnetic la temperatura 600 °C și apoi TTC cu reagenți gazoși la temperatura 550 °C cu procesul dezalcalinizării (regimuri de tratare nr. 8-14). Obținem o creștere a stabilității la apă de zeci de ori, rezistenței mecanice a buteliilor cu 20–30 %, a microdurității cu 10-15 %. Cea mai mare creștere, atât a stabilității la apă a buteliilor, cât și a proprietăților mecanice se obține atunci când tratăm aceste produse concomitent cu câmp magnetic la temperatura 600 °C și cu reagenți gazoși la temperatura de 600 °C. După procedeul elaborat crește stabilitatea la apă de zeci de ori, rezistența mecanică a buteliilor cu 30–40 % și microduritatea - cu 12-20 %. Tratare concomitentă cu CMI și cu  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  fără procesul dezalcalinizării (regim nr. 16) sporește stabilitatea la apă a sticlei de zeci de ori și nu se schimbă microduritatea. Efectul de îmbunătățire a rezistenței mecanice a buteliilor după regimul de tratare nr. 16 este mai mic în comparație cu regimul de tratare nr. 9 [142, 145].

Factorii principali ce duc la îmbunătățirea stabilității chimice, rezistenței mecanice și a stabilității termice a sticlelor industriale, supuse TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării sunt următoarele:

1. Reacția substituției pe suprafața sticlei a grupelor  $\text{OH}^-$  și a părții celor mai reactive a anionilor punților de oxigen (aproximativ 3-5 % din toată cantitatea oxigenului sticlei) cu anionii de  $\text{F}^-$  poate fi prezentată prin reacțiile (4.1) și (4.2).

Dovezi directe privind substituirea pe suprafața sticlelor industriale a grupelor  $\text{OH}^-$  și a părții anionilor punților de oxigen cu anionii de  $\text{F}^-$  lipsesc. În același timp sunt date indirecte despre realitatea reacțiilor (4.1) și (4.2) [5, 68, 185, 214].

2. Micșorarea rupturilor în rețeaua de tetraedre  $[\text{SiO}_4]$ . În mod experimental a fost stabilit că are loc reacția (4.2), însă ea este foarte slabă [214].

Deci, a fost confirmat faptul că după TTC a produselor industriale din sticlă cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării, stabilitatea chimică a sticlei crește de zeci de ori, iar rezistența mecanică și stabilitatea termică – cu 10-20 %. În același timp microduritatea sticlei tratate practic nu se schimbă.

Regimurile favorabile pentru TTC calitativă a mostrelor din sticlă cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării în condiții de laborator și de producere se elaborează în mod experimental în dependență de tehnologia de fasonare a produselor, forma și volumul lor etc.

A fost evaluată stabilitatea efectului de îmbunătățire a proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF și clorură cu și fără procesul dezalcalinizării. La buteliile TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării stabilitatea la apă după cinci ani de păstrare în depozit, practic n-a fost afectată. În același timp la buteliile netratate și păstrate în depozit

stabilitatea la apă s-a înrăutățit considerabil, ceea ce nu corespunde condițiile standardului. Pentru aprecierea calității procesului de modificare a compoziției și SSS ale sticlelor industriale cu RCF cu procesul dezalcalinizării au fost elaborate criteriile care sunt prezentate în subcapitolul 3.3.

Pentru TTC a mostrelor cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării criteriul principal este îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale fără formarea depunerii. Vizual nu este posibil de apreciat calitatea TTC fără procesul dezalcalinizării.

#### **Concluzii la capitolul 4**

1. Principalele criterii a TTC cu RCF și clorură efectuate fără procesul dezalcalinizării sunt îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale fără schimbarea microdurității și lipsa depunerii de dezalcalinizare. Cu ajutorul SIR și metodei secționării cu soluția HF a fost determinat că starea SSS, TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării practic nu s-a schimbat.

2. Regimurile optime pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale mostrelor din produse industriale din sticlă TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării în condiții industriale sunt: temperatura – de la 550 la 650 °C, durata tratării – de la 1 s până la 3 s, partea de volum a gazului în produs – aproximativ de 0,1 %.

3. După TTC a mostrelor din sticlă industrială cu RCF fără procesul dezalcalinizării se îmbunătățește stabilitatea la apă și acid, unde crește de zeci de ori, concomitent sporește rezistența mecanică cu 10-20 % și stabilitatea termică – cu 5-10 %. Microduritatea sticlei după TTC fără procesul dezalcalinizării nu se schimbă. La buteliile TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării, stabilitatea la apă după cinci ani de păstrare în depozit, practic nu s-a înrăutățit. În același timp, la buteliile netratate și păstrare în depozit stabilitatea la apă esențial s-a înrăutățit, ceea ce nu corespunde cerințelor standardului.

4. Factorii principali posibili ce duc la îmbunătățirea stabilității chimice, rezistenței mecanice și stabilității termice a sticlelor industriale supuse TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării sunt: substituirea pe suprafața sticlei a grupelor  $\text{OH}^-$  și a părții celor mai reactive a anionilor punților de oxigen (aproximativ 3-5 % din toată cantitatea oxigenului din sticlă) cu anioni de  $\text{F}^-$  și micșorarea rupturilor în rețeaua de tetraedre  $[\text{SiO}_4]$ .

5. Analiza criteriilor a TTC cu RCF și clorură efectuate fără procesul dezalcalinizării și cercetarea mecanismului de îmbunătățire a proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării demonstrează modificarea compoziției și structurii în SSS mai subțire ca 0,2  $\mu\text{m}$ , ceea ce contribuie la stabilirea legăturii cu principiile fundamentale ale chimiei fizice.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Au fost caracterizate mecanismele de interacțiune ale sticlelor industriale și de model sintetizate prin TTC cu RCF și clorură cu și fără procesul dezalcalinizării și stabiliți factorii care conduc la îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale produselor industriale ceea ce contribuie la stabilirea legăturii cu principiile fundamentale ale chimiei fizice.

2. S-au elaborat criteriile pentru aprecierea intensității și calității dezalcalinizării sticlelor industriale cu reagenți gazoși și a calității proprietăților fizico-chimice a produselor industriale, TTC cu RCF și clorură în condiții de laborator și de producere. Au fost elaborate criteriile pentru TTC cu RCF și clorură fără procesul dezalcalinizării a produselor industriale din sticlă și îmbunătățite proprietăților fizico-chimice a lor.

3. Aplicând legile termodinamicii, au fost determinați reagenții gazoși și componenții sticlelor industriale care sunt mai favorabili pentru intensificarea procesului de dezalcalinizare. În mod experimental a fost stabilit că mai activ dezalcalinizează sticlele industriale amestecurile de  $\text{SO}_2$  și RCF și clorură. Dintre oxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase mai activ reacționează cu gazele acide  $\text{Na}_2\text{O}$ .

4. S-a stabilit dependența proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale de regimul de TTC cu reagenți gazoși în condiții de laborator și de producere, viteza de extracție a cationilor de  $\text{Na}^+$  și caracteristicile stratului dezalcalinizat.

5. Au fost realizate studii experimentale la Fabrica de sticlă din Florești și elaborate procedeele pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice ale sticlelor industriale, TTC cu RCF cu și fără procesul dezalcalinizării și susținute prin două brevete de invenție.

6. Pentru mărirea rezistenței mecanice și a microdurității sticlelor industriale, se recomandă de a asigura grosimea maximă a stratului dezalcalinizat. Pentru sporirea rezistenței chimice a sticlelor industriale se recomandă de a obține gradul maxim de dezalcalinizare al stratului superficial.

7. Se recomandă utilizarea produselor industriale din sticlă cu proprietăți fizico-chimice mai înalte pentru o durată mai lungă de depozitare și exploatare, cât și la liniile moderne pentru împachetarea produselor alimentare în ambalajul din sticlă.

## BIBLIOGRAFIE

1. ABDELOUAS, A., NEEWAY, J., GRAMBOW, B. Chemical Durability of Glasses. In: *Springer Handbook of Glass*. 2019, pp. 407–438. ISBN 978-3-319-93726-7. Disponibil: DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_12).
2. AGNELLO, G., Cushman, C., Antony, A. C. Intrinsic properties of multi-component glass surfaces exposed to aqueous hydrofluoric (HF) and/or hydrochloric (HCl) acid-based treatments. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2022, vol. 592, 121766. ISSN 0022-3093. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121766.
3. AMMA, S., LUO, J., KIM, S. H., PANTANO, C. G. Effect of glass composition on the hardness of surface layers on aluminosilicate glasses formed through reaction with strong acid. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2018, vol. 101, pp. 657–665. ISSN 0002-7820.
4. AMMA, S. I., LUO, J., PANTANO, C. G., KIM, S. H. Specular reflectance (SR) and attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) spectroscopy of transparent flat glass surfaces: A case study for soda lime float glass. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2015, pp.189-196. ISSN 0022-3093.
5. ANDREEV, A., DUKELSKII, K., ERMAKOV, V. a. a. Investigation into doping of silica glasses with fluorine by modified chemical vapor deposition. In: *Glass Physics and Chemistry*. 2006, V. 32, №1, pp. 33-37. ISSN 1087-6596.
6. ANTROPOVA, T., DROZDOVA, I. et al. Application of High Resolution Microscopy and Optical Spectroscopy for Study of Phase Separation in Phosphorus- and Fluorine-Containing Sodium Borosilicate Glasses. In: *Optica Applicata*. 2010, vol. XL, N 2, pp. 293-304. ISSN: 0078-5466. eISSN: 1899-7015.
7. ANTROPOVA, T. V., KALININA, S.V. et all. Peculiarities of the fabrication process and the structure of porous membranes based on two-phase fluorine- and phosphorus-containing sodium borosilicate glasses. In: *Glass Physics and Chemistry*. 2015. T. 41. № 1. C. 14-25. ISSN: 0132-6651. Disponibil: DOI:10.1134/S1087659615010022.
8. AXINTE E. Glasses as engineering materials: A review. In: *Mater. Des.* 2011, vol. 32, pp.717–1732. Disponibil: DOI: 10.1016/j.matdes.2010.11.057.
9. BANERJEE, J., BOJAN, V., PANTANO, C. G., KIM, S. H. Effect of heat treatment on the surface chemical structure of glass: oxygen speciation from in situ XPS analysis. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2017, vol.101, N2, pp. 644–656. ISSN 0002-7820.
10. BATYREV, I. G. et all. Reactions of water molecules in silica-based network glasses. In: *Phys. Rev. Lett.* 2008, vol. 100, N10, pp. 1–8, 105503. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.105503>.

11. BENGTTSSON F. Alkali ion diffusion and structure of chemically strengthened TiO<sub>2</sub> doped soda-lime silicate glass. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2022, vol. 586 (7441). 121564. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121564.
12. BOOW, J., TURNER, W. E. S. Effect of Annealing in a Sulphur Dioxide, Containing Atmosphere on the Modulus of Rupture of Sheet Glass. In: *Journal of the Society of Glass Technology*. 1938, Vol. 22, pp. 356-371.
13. BRADLEY, L. C., DILWORTH, Z. R. Hydronium ions in soda-lime silicate glass surfaces. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, vol. 96, N2, pp. 458-463. ISSN 0002-7820.
14. BROCKWAY GLASS COMPANY, INC., BROCKWAY, PA. *Corrosion retarding fluorine treatment of glass surfaces*. Inventors: POOLE, J. P., SNYDER, H. C., RYDER, R. J. 18 April. 1967. Int. Cl: C03C 23/00. US patent 3314772.
15. BROW, R. K., LA COURSE, W. C. Fluorine Treatments of Soda-Lime Silicate Glass Surfaces. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, V. 66, № 8. - P. C123-C124. ISSN 0002-7820.
16. BRUNS, S. et al. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on structure and mechanical properties of borosilicate glasses. In: *Front. Mater.* 2020, vol. 7, p. 189. ISSN 2296-8016. Disponibil: DOI:10.3389/fmats.2020.00189.
17. CALAHOO, C., ZWANZIGER, J. W., BUTLER, I. S. Mechanical-Structural Investigation of Ion-Exchanged Lithium Silicate Glass using Micro-Raman Spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry C*. 2016, vol. 120, N13, pp. 7213–7232. Disponibil: Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01720>.
18. CASASOLA, R., PÉREZ, M. J., ROMERO M. Effect of fluorine content on glass stability and the crystallisation mechanism for glasses in the SiO<sub>2</sub>-CaO-K<sub>2</sub>O-F system. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2013, vol. 378, pp. 25–33; Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.06.006.
19. CONRADT, R. Chemical Durability of Glasses. In: *Glasses and Glass-Ceramics. Advanced Structured Materials*. Springer, Singapore. 2022, pp. 37-75. ISBN 978-981-19-5820-5. Disponibil: Doi: [https://doi.org/10.1007/978-981-19-5821-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-19-5821-2_2).
20. CRÎȘMARU, G., ȚAP, Anastasia. Исследование химического взаимодействия тарного обесцвеченного стекла с дифтордихлорметаном. In: *Interuniversitaria*. Bălți, Republica Moldova: Universitatea de Stat „Alecru Russo” din Bălți. 2011, Ediția 06, Vol.1, pp. 88-92. ISBN 978-9975-50-063-0.
21. CURICHERU, G. Analysis of the composition of the reaction products of silicate glasses with fluorine– and chlorine-containing reagents. In: *13th Conference on science and*



*engineering of oxide materials*. 1 - 3 Octombrie 2021. Book of Abstracts. Alba-Iulia, România. 2021, pp.82-83.

22. **CURICHERU, G.** Determinarea compoziției produșilor reacției a sticlelor industriale cu reagenți ce conțin fluorură și clorură. In: *"Colocviul științific orientări actuale în cercetarea doctorală ediția a VII-a"*. Bălți. 2017, P. 23. ISBN 978-9975-50-207-8.

23. **CURICHERU, G.** Determinarea factorilor care influențează microduritatea sticlelor industriale din poziția analizei de sistem. In: Conferința științifică Internațională *„Perspectivele și problemele integrării în spațiul european al cercetării și educației”*. Volumul IX, Partea 1. Cahul: USC, 2022, pp. 452-456. ISSN 2587-3563. E-ISSN 2587-3571.

24. **CURICHERU, G.** 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. In: *Colocviu științific al doctoranzilor „Orientări actuale în cercetarea doctorală”*. Bălți, 2018, pp.116-120. ISBN 978-9975-50-236-8.

25. DALBY, K. N., BERGER, J. A. Analytical Techniques for Probing Small-Scale Layers that Preserve Information on Gas–Solid Interactions. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2018, vol. 84, pp. 103–175. ISSN 1529-6466. Disponibil: DOI: <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2018.84.4>

26. DALBY, K.N., NESBITT, H. W. et al. Resolution of bridging oxygen signals from O 1s spectra of silicate glasses using XPS: Implications for O and Si speciation. In: *Cosmochimica Acta*. 2007, vol. 71, N17, pp. 4297-4313. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.005>.

27. DENG, L., DU., J. Borosilicate and Boroaluminosilicate Glasses. In: *Atomistic Simulations of Glasses Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc. 2022, pp. 224-260. ISBN 9781118939062. Disponibil: DOI.org/10.1002/9781118939079.ch8.

28. DENG, L., MIYATANI, K. Ion-exchange mechanisms and interfacial reaction kinetics during aqueous corrosion of sodium silicate glasses. In: *npj Mater. Degrad.* 2021, vol. 5, N1, 15. ISSN 2397-2106. Disponibil: DOI:10.1038/s41529-021-00159-4.

29. DUCA, G., ȘARAGOV, V., **CURICHERU, G.** Factors, affecting the process of dealkalization of industrial glasses with fluorine-and chlorine- containing reagents. In: Abstracts of communications. *The International Conference dedicated to the 55<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. May 28 -30, Chisinau, Moldova. 2014, p. 39.

30. FARAHINIA, L., REZVANI, M., REZAZADEH, M. Effect of CaF<sub>2</sub> substitution by CaO on spectroscopic properties of oxyfluoride glasses. In: *Materials Research Bulletin*. 2021, vol. 139, 111265. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111265>.

31. GARCÍA-BELLÉS, Á. R. et al. Effect of fluorine and nitrogen content on the properties of Ca-Mg-Si-Al-O-(N)-(F) glasses. In: *Ceramics International*. 2017, vol. 43, N 5, pp. 4197-4204. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.046>.
32. GENSON A. et al. Effect of Fluorine and Nitrogen Anions on Properties of Ca-Si-Al-O Glasses. In: *Materials Science Forum*. 2007, vol. 554, pp.31-35. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.554.31>.
33. GÖSTERİŞLİOĞLU, Y. A., ERSUNDU, A. E. et al. Investigation the effect of weathering on chemically strengthened flat glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2020, vol. 544. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120192>.
34. GROSS, T. M. Chemical Strengthening of Glass. In: *Musgraves JD, Hu J, Calvez L, editors. Springer Handbook of Glass. Cham: Springer International Publishing*. 2019, pp. 273–296. Online ISBN978-3-319-93728-1. Disponibil: DOI:10.1007/978-3-319-93728-1\_8.
35. GROSS T. M., WU, J. Design of mechanically advantaged glasses with hydration-induced stress profiles. In: *Int J Appl Glass Sci*. 2023, vol. 14, no. 1, pp. 18–26. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1111/IJAG.16597>.
36. GUADAGNINO, E., GUGLIELMI, M., NICOLETTI, F. Glass: The best material for pharmaceutical packaging. In: *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2022, vol. 13, no. 3, pp. 281–291. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1111/IJAG.16559>.
37. GULOYAN, Yu. A. Surface phenomena in glass technology (A review). In: *Glass and Ceramics*. 2006, V. 63, №5-6, pp. 146-153. ISSN 1573-8515. Disponibil: DOI:10.1007/s10717-006-0063-3.
38. HALBEDEL, B., KRIEGER, U. Influence of a low ac magnetic field on glass melts with paramagnetic ions. In: *Magneto hydrodynamics*. 2006, vol. 42, N. 2–3, pp. 339–346.
39. HALBEDEL, B., KRIEGER, U. Modification of iron oxide containing glass melts and their crystallization behaviour under an inhomogeneous, low AC magnetic field. In: *Conference: 51. IWK, Internationales Wissenschaftliches Kolloquium*. 2006, 10 p.
40. HAND R.J., TADJIEV D.R. Mechanical properties of silicate glasses as a function of composition. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2010, vol. 356, pp. 2417–2423. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.007.
41. HAHN, S. H., VAN DUIN ACT. Surface reactivity and leaching of a sodium silicate glass under an aqueous environment: a ReaxFF molecular dynamics study. In: *J. Phys. Chem. C*. 2019, 123(25):15606–17. ISSN 1573-8515.
42. HANIFI, A. R. et al. Independent but Additive Effects of Fluorine and Nitrogen Substitution on Properties of a Calcium Aluminosilicate Glass. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2012, vol.

95, N2, pp.600-606. ISSN 0002-7820. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05001.x>.

43. HE, H., LUO, J., QIAN, L. et al. Thermal Poling of Soda-Lime Silica Glass with Nonblocking Electrodes. Part 2: Effects on Mechanical and Mechanochemical Properties. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2016, vol. 99, N4, pp.1231–1238. ISSN 0002-7820. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14080>.

44. HE, H., YU, J. Effect of adsorbed water on mechanical and mechanochemical properties of silicate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2023, Vol. 18, June 2023, 100189. Disponibil: DOI: 10.1016/j.nocx.2023.100189, 18, (100189).

45. HENSE, C. R., MECHA, J., SCHAEFFER, H. A. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases. In: *Glasstech. Ber.*- 1990. V. 63, № 5, pp. 127-134. ISSN 0927-4472.

46. HUNG, I., GAN, Z., GOR'KOV, P. L. Detection of "free" oxide ions in low-silica Ca/Mg silicate glasses: Results from  $^{17}\text{O}\rightarrow^{29}\text{Si}$  HETCOR NMR. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2016, vol. 445-446, pp.1-6. Disponibil: DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.042.

47. IACOCCA, R. G. Factors Affecting the Chemical Durability of Glass Used in the Pharmaceutical Industry. In: *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 2010, vol. 11, pp.1340–1349. Disponibil: DOI:org/10.1208/s12249-010-9506-9

48. ILIESCU, S. S., Fagarasan I., Pupaza D. *Analiza de sistem în informatica industrială. București*: Editura AGIR, 2006. 142 p. ISBN 973-720-091-8.

49. JUSTINO DE LIMA, C., ALDINGER, B. et al. Effects of Composition on the Durability and Weathering of Flat Glass. In: *Glass Structures and Engineering*. 2022, vol. 7, pp. 139-155. Disponibil: DOI:10.1007/s40940-022-00175-z.

50. KALAHE, J., THIRUVILLA S. MAHADEVAN, T., ONO, M., MIYATANI, K., URATA, S., DU, J. Composition Effect on Interfacial Reactions of Sodium Aluminosilicate Glasses in Aqueous Solution. In: *The J. Phys. Chem. B*. 2023, vol. 127, N1, pp. 269–284. Disponibil: DOI:10.1021/acs.jpcc.2c06712.

51. KALAHE, J., THIRUVILLA S. MAHADEVAN, T., ONO, M., MIYATANI, K., URATA, S., DU, J. Temperature dependence of interfacial reactions of sodium aluminosilicate glasses from reactive molecular dynamics simulations. In: *Applied Surface Science*. 2023, vol. 619, 156780. Disponibil: DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156780.

52. KARLSSON S. Compositional Effects on Indentation Mechanical Properties of Chemically Strengthened TiO<sub>2</sub> Doped Soda-Lime Silicate Glasses. In: *Materials*. 2022, vol.15, N2, 577. Disponibil: DOI: 10.3390/ma15020577.

53. KARLSSON, S. *Modification of Float Glass Surfaces by Ion Exchange*. Linnaeus University Dissertations, No 89/2012. 2012, 176 p.
54. KARLSSON, S., JONSON, B., Stålhandske, C. The Technology of Chemical Glass Strengthening – A Review. In: *Glass Technology – European Journal of Glass Science & Technology. Part A*, 2010. Vol. 51(1). P. 41-54.
55. KARLSSON, S., WONDRACZEK, L. Strengthening of Oxide Glasses. In: *Encyclopedia for Glass Science, Technology, History and Culture*. Richet P., editor. John Wiley & Sons; Hoboken, NJ, USA. 2021 pp. 391–404. Disponibil: DOI: 10.1002/9781118801017.
56. KIEFER, P. *et al.* Density, elastic constants and indentation hardness of hydrous soda-lime-silica glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2019, vol. 521, p. 119480. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2019.119480>.
57. KIPRIANOV, A.A., KARPUKHINA, N.G. Oxyhalide silicate glasses. In: *Glass Physics and chemistry*. 2006, vol.32, N1, pp.1-60. ISSN 1573-8515.
58. KITAMURA, N. *et al.* Optical properties of fluorine-substituted zinc bismuth phosphate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2011, Vol. 357, N 3, pp. 1188-1192. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.029.
59. KONAKOV, V. G. From the pH scale to the pO scale. The problem of the determination of the oxygen ion  $O^{2-}$  activity in oxide melts. In: *J. Solid. State Electrochem.* 2011, vol. 15, pp. 77–86. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1092-y>.
60. KORDOVÁ, T., MAREŠKA, A., MIKA M. Influence of glass dealcalization on the quality of adhesion of bonded materials. In: *Corrosion and Material Protection Journal*. 2022, vol. 66, pp.144-149. Disponibil: DOI: 10.2478/kom-2022-0019.
61. KOROLEVA, O. N., Shtenberg, M. V., Osipov, A. A. Structural Features of K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Melts: Modeling and High-Temperature Experiments. In: *Minerals*. 2023, vol.13, N1, 94. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.3390/min13010094>.
62. LEE, J., LEE, H., CHUNG, W. J. Improved Weathering Resistance of Commercial Soda-Lime Glass via Compositional Modification. *Ceramist*. 2022, vol. 25, N3, pp. 267-276. Disponibil: DOI: 10.31613/ceramist.2022.25.3.04.
63. LI, X., JIANG, L. *et al.* Insight into the interaction between water and ion-exchanged aluminosilicate glass by nano indentation. In: *Materials*. 2021, vol. 14, N11, pp. 1–12. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14112959>.
64. LIA, E. Yu. *et al.* Experimental Study of Sulfur Dioxide Interaction with Silicates and Aluminosilicates at Temperatures of 650 and 850°C. In: *Geochemistry International*, 2010, vol. 48, No. 10, pp. 1039–1046. ISSN 0016-7029.

65. LIN Y.T., et al. Water adsorption on silica and calciumborosilicate glass surfaces—thickness and hydrogen bonding of water layer. In: *J. Am Ceram Soc.* 2020, vol. 104, pp.1568–1580. ISSN 0002-7820.

66. LIU, M., PANDA, S., SURANENI, P. Insights from molecular dynamics into the chemistry-structure relationships of calcium aluminosilicate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2023, vol. 618. 122545. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122545>.

67. LIU, S., QIN, G., Li, D. Use of Sulfur Dioxide in Chinese Float Glass Production Lines. In: *American Ceramic Society Bulletin*, 2007, vol.86, N6, pp. 9401-9404. ISSN 0002-7812.

68. LOW, M. J. D., RAMASUBRAMANIAN, N., RAMAMURTHY, P. Reaction of HF with porous glass. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, V. 52, № 3, pp. 124-126. ISSN 0002-7820.

69. LOZINSKII, N. S., MOROZ, Ya. A., LOPANOV, A. N. Effect of Oxides of Various Metals on the Physicochemical Properties of Glass in the PbO–CdO–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. In: *Glass Physics and Chemistry.* 2023, vol. 49, pp.136–149.

70. LUO, J., BAE S. et al. Chemical structure and mechanical properties of soda lime silica glass surfaces treated by thermal poling in inert and reactive ambient gases. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2018; 101(7): 2951–64. ISSN 0002-7820.

71. LUO, J., HE, H., PODRAZA, N. J. et al. Thermal poling of soda-lime silica glass with nonblocking electrodes - Part 1: Effects of sodium ion migration and water ingress on glass surface structure. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2016, vol. 99, N4, pp.1221–1230. ISSN 0002-7820. Disponibil: DOI: 10.1111/jace.14081.

72. LUO, J., HUYNH, H., PANTANO, C. G., KIM, S. H. Hydrothermal reactions of soda lime silica glass—Revealing subsurface damage and alteration of mechanical properties and chemical structure of glass surfaces. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2016, vol. 452, pp. 93-101. ISSN 0002-7820. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.021.

73. LUO, J., SMITH, N. J., PANTANO, C. G., KIM, S. H. Complex refractive index of silica, silicate, borosilicate, and boro alumino silicate glasses – Analysis of glass network vibration modes with specular-reflection IR spectroscopy. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2018, pp. 94-103. ISSN 0022309.

74. MA, Y., ZHENG, Q. et all. Evolution of physical and mechanical properties of fused silica after subsurface damage layer removal by RIE treatment. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2023, vol. 616, 122475. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: [org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122475](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122475).

75. MAHADEVAN, T. S., DU, J. Silica, Silicate, and Aluminosilicate glasses. In: *Atomistic Simulations of Glasses Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc. 2022, pp.186-223. ISBN 9781118939062.
76. MALFAIT, W. J. Comment on “Spectroscopic studies of oxygen speciation in potassium silicate glasses and melts”. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 2015, vol. 93, N5, pp. 578-580. Disponibil: DOI:10.1139/cjc-2014-0587.
77. MEI, H., YANG, Y. et al. Effects of water on the mechanical properties of silica glass using molecular dynamics. In: *Acta Materialia*, 2019, vol. 178, pp. 36-44. Disponibil: DOI:10.1016/j.actamat.2019.07.049.
78. MELCHER, M., SCHREINER, M. Glass Degradation by Liquids and Atmospheric Agents. In: *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. 2013, vol. 1, pp. 609–651. Disponibil: DOI:10.1002/9781118314234.ch29.
79. MELCHER, M., SCHREINER, M. Leaching studies on naturally weathered potash-lime–silica glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2006, Vol. 352, pp. 368–379. ISSN 0022309.
80. MIN’KO, N. I., VARAVIN, V. V. Effect of water on the structure and properties of glass (Review). In: *Glass and Ceramics*. 2007, vol. 64, Nr 3-4, pp. 71-74. ISBN 978-961-6201-30-8.
81. MIYASAKA, S. et al. Surface modification of soda–lime–silicate glass via the high-temperature electrochemical injection of tin ions. In: *Applied Surface Science*. 2020, vol. 532, 147421. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147421>.
82. MOCHEL, E. L., Nordberg M. E., Elmer T. H. Strengthening of Glass Surfaces by Sulfur Trioxide Treatment. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 1966, V. 49, № 11, pp. 585-589. ISSN 1551-2916.
83. MOLNÁR, G., BOJTÁR, I. Effects of manufacturing inhomogeneities on strength properties of float glass. In: *Mech. Mater.* 2013, vol. 59, pp.1–13. Disponibil: DOI: 10.1016/j.mechmat.2012.11.012.
84. MYSEN, B., RICHET, P. *Silicate Glasses and Melts* (2nd Edition). Publisher, Elsevier. 2019, Length, 708 p. ISBN 9780444637086.
85. NAKNIKHAM U. et al. The Simple Method for Increasing Chemical Stability of Glass Bottles. In: *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 608, pp. 307-310. Disponibil: DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.608.307.
86. NESBITT, H. W., BANCROFT, G. M., HENDERSON, G. S., HO, R. et al. Bridging, non-bridging and free ( $O^{2-}$ ) oxygen in  $Na_2O-SiO_2$  glasses: an X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) and nuclear magnetic resonance (NMR) study. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2011, vol. 357, N1, pp.170–180. ISSN 0022-3093. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.031.

87. NESBITT, H. W., BANCROFT, G. M., HENDERSON, G.S., SAWYER, R. Direct and indirect evidence for free oxygen ( $O^{2-}$ ) in MO-silicate glasses and melts (M = Mg, Ca, Pb). In: *American Mineralogist*. 2015, vol.100, N11-12, pp. 2566-2578.
88. NESBITT, H.W., BANCROFT, G. M., THIBAUT, Y., SECCO, R. Reply to the comment by Malfait on “Spectroscopic studies of oxygen speciation in potassium silicate glasses and melts”. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 2015, vol. 93, N5, pp. 581-587. ISSN 1480-3291.
89. NESBITT, H. W., HENDERSON, G. S., BANCROFT, G. M., HO, R. Experimental evidence for Na coordination to bridging oxygen in Na-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and for the modified random network model. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2015, vol. 409, pp. 139-148. ISSN 0022-3093. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.024.
90. NESBITT, H. W., HENDERSON, G. S., BANCROFT, G. M., SECCO, R. A. Bridging oxygen speciation and free oxygen ( $O^{2-}$ ) in K-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and glass structure. In: *Chemical Geology*. 2017, vol. 461, pp. 13-22. ISSN 0009-2541.
91. NIEVES, C. A. et al. Ion migration study in acid-leached soda–lime–silica glass by thermally stimulated depolarization current analysis. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 106, Issue 7, p. 4103–4115. ISSN 0002-7820.
92. NUNES, B., PINHOET, I. all. Mechanical properties of ion-exchanged alkali aluminosilicate glass. In: *Inter. J. Appl. Glass Science*. 2023, vol. 14, N1, pp. 155-164. Disponibil: <https://doi.org/10.1111/ijag.16595>.
93. OGRINC, A. L. et al. Revealing the structure of the sodium-leached layer of soda lime silica glass: A comprehensive spectroscopic analysis. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 15 January 2023. Vol. 600, 121989. ISSN 00223093.
94. PEDDLE, C. J. Notes of Annealing Lehrs. In: *Journals Society of Glass Technology*. 1937, vol. 21, pp. 177-186.
95. QIAO, Q., GU, F., XIAO, T., YU, J. Synergetic effects of water and  $SO_2$  treatments on mechanical and mechanochemical properties of soda lime silicate glass. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 15 June 2021. Vol. 562, 120774. ISSN 00223093. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120774.
96. RADU, D., DUMITRESCU, O. *Sticle oxidice: bazicitate – structura – proprietăți*. București: Politehnica Press, 2018. 311p. ISBN 978-606-515-820-7.
97. RADU, D., GHIZDEVETȚ, Z., DUMITRESCU, O. *Optimizarea proiectării și procesării materialelor oxidice: aplicații, studii de caz*. Timișoara: Eurostampa, 2019. 303p. ISBN 978-606-32-0729-7.
98. RAGOEN, C., MARPLE, M. A. T., SEN, S. et al. Structural modifications induced by  $Na^+/K^+$  ion exchange in silicate glasses: A multinuclear NMR spectroscopic study. *J. Non-*

*Cryst. Solids*. 2017, vol. 474, no. August, pp. 9–15. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.006>.

99. RAGOEN, C., SEN, S., LAMBRICHT, T., GODET, S. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the mechanical and interdiffusional properties of ion-exchanged Na-aluminosilicate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2017, vol. 458, pp. 129–136. ISSN 0022-3093. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.019.

100. RAMSHEH, S. M., TURCHI, M., PERERA, S. et al. Prediction of the surface chemistry of calcium aluminosilicate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2023, vol. 620, 122597. ISSN 0022-3093. Disponibil: DOI: [org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122597](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122597).

101. REDKOV, A. et al. Modification of soda-lime silicate glass under corona poling in air and nitrogen atmosphere. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2021, vol. 554, 120599. ISSN 0022-3093.

102. REN, M., DENG, L., DU, J. Surface structures of sodium borosilicate glasses from molecular dynamics simulations. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017; vol. 100, N9, pp.2516–1524. ISSN 0002-7820. Disponibil: DOI: [org/10.1111/jace.14654](https://doi.org/10.1111/jace.14654).

103. RENGGLI, C. J. Volcanic gases and the reaction of sulfur dioxide with aluminosilicate glasses. PhD Dissertation, The Australian National University, Canberra, Australia. 2018, 195 p.

104. RENGGLI, C. J., KING, P. L. SO<sub>2</sub> gas reactions with silicate glasses. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2018, Vol. 84, pp. 229–255. ISBN 978-093-995028-7.

105. RENGGLI, C. J., KING, P. L., HENLEY, R. W. et al. An experimental study of SO<sub>2</sub> reactions with silicate glasses and supercooled melts in the system anorthite–diopside–albite at high temperature. In: *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2019, Vol. 174, N1, pp.1-19. ISBN 978-3-510-65428-4.

106. RENGGLI, C. J., PALM, A. B., KING, P. L. et al. Implications of Reactions Between SO<sub>2</sub> and Basaltic Glasses for the Mineralogy of Planetary Crusts. In: *Journal of Geophysical Research: Planets*. 2019, vol. 124, N.10, pp. 2563-2582. ISSN 2169-9097. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1029/2019JE006045>.

107. RIMSZA, J. M., MAHADEVAN, T. S. et al. Simulations of Glass-Water Interactions. In: *Atomistic Simulations of Glasses Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc. 2022, pp. 490-522. ISBN 9781118939062.

108. ROSA FESTA, D., TORNATI, M., GAMBARETTO, G. P., COTTARDI, V. Trattamenti superficiali con agenti fluoruranti su vetri sodico-calcici e loro effetto sulla resistenza chimica. In: *Riv. staz. sper. vetro*. 1977, V. 7, № 1, pp. 9-17.



109. ROY B. et al. Structural characterization of the near-surface region of soda–lime–silica glass by X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2022, 1–11. Disponibil: DOI: 10.1111/ijag.16604.
110. RYDER, R. J., Poad W. J., PANTANO, C. G. Improved Internal Treatments for Glass Containers. In: *Journal of the Canadian Ceramic Society.* 1982, V. 51, pp. 21-28.
111. SAWAMURA, S., LIMBACH, R., BEHRENS, H. et al. Lateral deformation and defect resistance of compacted silica glass: Quantification of the scratching hardness of brittle glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2018, vol. 481, pp. 503–511. ISSN 0022-3093. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.035>.
112. SAWAMURA, S., LIMBACH, R., WILHELMY, S. et al. Scratch-induced yielding and ductile fracture in silicate glasses probed by nanoindentation. In: *J. Amer. Ceramic Society.* 2019, vol. 102, N12, pp. 7299–7311. ISSN 0002-7820. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.16679>.
113. SAWYER, R. *Oxygen Speciation in Potassium Silicate and Potassium Aluminosilicate Glasses: Insights From X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* Thesis the Doctor of Philosophy degree in Geophysics. The University of Western Ontario, Canada. 2022. 153 p. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 8821. Disponibil: <https://ir.lib.uwo.ca/etd/882>.
114. SAWYER, R., NESBITT, H. W., BANCROFT, G. M. et al. Spectroscopic studies of oxygen speciation in potassium silicate glasses and melts. In: *Can. J. Chem.* 2015, vol.93, N1, pp.60-73. Disponibil: DOI: 10.1139/cjc-2014-0248.
115. SAWYER, R., NESBITT, H. W. SECCO, R. A. High resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study of K<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> glasses: Evidence for three types of O and at least two types of Si. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2012, vol. 358, N2, pp. 290-302. Disponibil: DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2011.09.027.
116. SCHAEFFER H. A., MECHA J., FREUDE E. a. a. Entalkalisierung von Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>- Glasoberflächen bei Einwirkung chlorhaltiger Gase. In: *Glastechn. Ber.* 1981, vol. 54, N8, pp. 247-256.
117. SCHERBAK, S. A. et al. Poling of Glasses Using Resistive Barrier Discharge Plasma. In: *Materials.* 2022, vol.15 (23), 8620. Disponibil: DOI: 10.3390/ma15238620.
118. SENTURK, U., LEE, D. H. et al. ATR-FTIR Spectral Investigation of SO<sub>2</sub>-treated Soda-Lime-Silicate Float Glass. In: *Materials Research Society symposia proceedings.* 2011, vol. 407, pp. 337-342. Disponibil: DOI: 10.1557/PROC-407-337.
119. SEZİŞ, Ü. Investigation of the surfaces of dealkalized and wethered float glass. In: *Master's thesis.* İzmir Institute of Technology. İzmir, Turkey. 2016, 99 p.

120. SHARAGOV, V. A., AZARENKO, O. V., TSURCAN, D. B., KUBAK, V. V. Revealing structural changes in the industrial glass surface layers with the help of the section etching method. Proc. of the 5<sup>th</sup> ESG conf. "Glass science and technology for the 21th century". In: *The Czech Glass Society*. Prague. 1999, CD, pp. 2-39-2-45.

121. SHARAGOV, V., **CURICHERU, G.** Criteria for estimating the intensity of dealcalization process of inorganic glasses with gaseous reagents. In: *13th Conference on science and engineering of oxide materials*. 1 - 3 Octombrie 2021. Book of Abstracts. Alba-Iulia, România, 2021, pp. 80-81.

122. SHARAGOV, V., **CURICHERU, G.** Dealcalization of sheet glass with gaseous reagents in the electric field. In: *The 9th International Conference on Modern Manufacturing Technologies in Industrial Engineering*. June 23rd-27th, Online edition. Book of Abstracts. Iași, Romania. 2021, p.138. ISSN 2286-4369.

123. SHARAGOV, V., **CURICHERU, G.** Determining the degree of homogeneous dealcalization of glass surface with acid gases. In: *International Conference Modern Technologies in Industrial Engineering. ModTech 2023*. June 14th-17<sup>th</sup> 2023. P.80. ISSN 2067-3604.

124. SHARAGOV V., **CURICHERU G.** Improving physical and chemical properties of container glass by treatment with gaseous reagents. In: *The 8<sup>th</sup> International Conference on Modern Manufacturing Technologies in Industrial Engineering. Book of Abstracts. ModTech 2020*. P.152. June 23<sup>rd</sup>-27<sup>th</sup>. Online edition. ISSN 2286-4369.

125. SHARAGOV, V., **CURICHERU, G.** Microhardness of container colorless glassthermochemically treated with fluorine - and chlorine-containing gaseous reagents. In: *8<sup>th</sup> International Conference on materials science and condensed matter physics*. Chișinău. 2016, P. 348. ISBN 978-9975-71-816-6.

126. SHARAGOV, V., **CURICHERU, G.,** LÎSENCO, G. Elaborarea metodicii de analiză termodinamică a posibilității de interacțiune a componentilor sticlelor anorganice cu gaze acide. In: *Conferința Științifice Internaționale „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”*. Cahul. 2019, pp. 349 - 352. ISSN 2587-3563.

127. SHARAGOV, V., **KURIKERU, G.** Features of Chemical Interaction of Industrial Glasses with Fluorine- and Chlorine - Containing Gaseous Reagents. In: *Glass Physics and Chemistry*. 2018, 44 (4), pp.364–372. ISSN 1573-8515. Disponibil: DOI: 10.1134/S1087659618040120.

128. SHARAGOV, V., **KURIKERU, G.** Intensification of the Dealcalization Process of Silicate Glasses with Acid Gases. In: *Glass Physics and Chemistry*. 2023, Vol. 49, N1, pp.32–40. ISSN 1573-8515. Disponibil: DOI:10.1134/S1087659622600843.

129. SHARAGOV, V., RAIFURA, S., **CURICHERU, G.**, LÎSENCO, G., ȚURCAN, I. Stabilitatea vitezei de dizolvare secționată a sticlei de ambalaj transparent incoloră cu soluția HF. In: *Conferința Științifice Internaționale „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”*. Cahul. 2019, pp. 359 - 363. ISSN 2587-3563.
130. SHETH, N., GREENLEY C. et al. Effects of acid leaching treatment of soda-lime silicate glass on crack initiation and fracture. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, vol. 104, N9, pp. 4550–4558. ISSN 0002-7820.
131. SHETH, N., HAHN, S. H. et al. Influence of acid leaching surface treatment on indentation cracking of soda lime silicate glass. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2020, vol.543, 120144. ISSN 0022-3093.
132. SHETH, N., LUO, J., BANARJEE, J., PANTANO, C. G., KIM, S.H. Characterization of surface structures of dealcalized soda lime silica glass using X-ray photoelectron, specular reflection infrared, attenuated total reflection infrared and sum frequency generation spectroscopies. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2017, vol. 474, pp. 24-31. ISSN 0022-3093.
133. SMITH, C. M., MOORE, L. A. Properties and production of F-doped silica glass. In: *J. Fluor. Chem.* 2003. V. 122. N 1. P. 81–86. ISSN 0022-1139.
134. SNELLINGS, R. Surface chemistry of calcium aluminosilicate glasses. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 2015, vol. 98, N1, pp. 303-314. ISSN 0002-7820. Disponibil: DOI:10.1111/jace.13263.
135. STAMBOULIS, A., HILL, R., LAW, R. W. Structural characterization of fluorine containing glasses by  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR spectroscopy. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2005, vol. 351, N. 40-42, pp. 3289-3295. ISSN 0022-3093. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.07.029>.
136. STEBBINS, J. F., SEN, S. Oxide ion speciation in potassium silicate glasses: New limits from  $^{17}\text{O}$  NMR. In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2013. vol. 368, pp.17-22. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812.
137. SUNG, H. et all. Coupled Recycling of PVC and Glass Wastes Producing Chlorine-Free Fuels and Cement Feed Stock. In: *Environ. Sci. Technol.* 2009, vol. 43, N1, pp. 47–52. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1021/es800599y>.
138. ȘARAGOV, V., AGACHI, M., OLARU, I. Elaborarea construcțiilor inductorilor pentru tratarea produselor industriale din sticlă cu câmp magnetic în impuls. In: *Conferința Științifice Internaționale „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”*. Cahul, 2019, p. 359 - 355. ISSN 2587-3563.

139. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Cercetarea interacțiunii sticlelor silicice cu reagenți, ce conțin fluorură. In: *Conferința științifico- practică internațională. Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Învățământul superior. Cahul: Universitatea de Stat ' ' B. P. Hașdeu ' ' , 2014, Vol. 2, pp. 363-366. ISBN 978-9975-914-92-5.*

140. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Deosebirile interacțiunilor chimice ale suprafeței sticlei de ambalaj incoloră transparentă, tratată termochimic cu reagenți, ce conțin fluorură și clorură. In: *Conferința științifică națională cu participare internațională. Integrare prin cercetare și inovare. Rezumate ale comunicărilor. Chișinău. 2015, pp.135-138. ISBN 978-9975-71-705-2.*

141. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Identification of Reaction Products of Inorganic Glasses with Fluorine– and Chlorine-Containing Reagents Using the Thermal Methods of Analysis. In: *Book of Abstracts of the 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern problems of surface chemistry. May 19-23, 2014. Kyiv, Ukraine. P. 54. ISBN 978-966-02-7210-1.*

142. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Influența tratării concomitente cu reagenți gazoși și câmpuri electromagnetice asupra proprietăților fizico-chimice ale produselor industriale din sticlă. In: *Conferința științifică națională "Inovația: factor al dezvoltării social-economice". Cahul: US, 2022, pp. 181-184. ISBN 978-9975-88-086-2.*

143. ȘARAGOV, V., CURICHERU G. Influența tratării termochimice cu reagenți gazoși ce conțin fluorură și clorură asupra stabilității la acizi a suprafeței buteliilor din sticlă verde – închis. In: *Conferința științifică națională cu participare internațională. Integrare prin cercetare și inovare. Rezumate ale comunicărilor. Chișinău. 2018, pp. 246-248. ISBN 976-9975-142-49-6.*

144. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. *Procedeu de tratare a produselor cave din sticlă. Brevet de invenție al Republicii Moldova 1542 (13) Y, C03C 23/00. Universității de Stat "A. Russo" din Bălți. Nr. depozit S2019 0137. Data deposit 27.12.2019. In: BOPI. 2021, nr. 6, p. 60.*

145. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. *Procedeu de tratare a produselor din sticlă. Brevet de invenție al Republicii Moldova 1543 (13) Y, C03C 23/00. Universității de Stat "A. Russo" din Bălți. Nr. depozit S20190136. Data deposit 27.12.2019. In: BOPI. 2021, nr. 6, p. 59.*

146. ȘARAGOV, V., CURICHERU G. Revealing reasons of decrease in mechanical strength of glass containers at the production stage. In: *9<sup>th</sup> International Conference on materials science and condensed matter physics. Chișinău. 2018, P. 274. ISBN 978-9975-142-35-9.*

147. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Technology of improving thermomechanical properties of glassware. In: *The XXII- International Salon of Research, Innovation and Technological Transfer „Inventica 2018”*. România, Iași, 2018. P. 296. ISSN 1844-7880.

148. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. The combined process of improving physical and chemical properties of industrial glassware. In: *The XXI-th International Exhibition of Inventions „Inventica 2017”*. Romania, Iași, 2017. P. 172. ISSN 1844-7880.
149. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. The process of modification of composition and structure of the surface layers of inorganic glasses. In: *The XIX-th International Exhibition of Research, Innovation and Technological Transfer „Inventica 2015”*. Romania, Iași, 2015, P. 332. ISSN 1844-7880.
150. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. The study of the chemical interaction of container transparent colorless glass with hydrogen fluoride. In: *International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry”*. Chișinău. 2019, P. 142. ISBN 978-9975-62-428-2.
151. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. The technique of dealcalization intensification of industrial glasses with fluorine- and chlorine-containing gaseous reagents. In: *The 24th international exhibition of inventions Inventica 2020*. July 29-31, 2020. Iași: România, p. 409. ISSN 1844-7880.
152. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. Tratarea termochimică a produselor din sticlă cu reagenți ce conțin fluorură și clorură: avantaje și dezavantaje. In: Conferința științifică Internațională „*Perspectivile și problemele integrării în spațiul european al cercetării și educației*”. Volumul IX, Partea 1. Cahul: USC, 2022, pp. 457-462. ISSN 2587-3563. E-ISSN 2587-3571.
153. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G., LÎSENCO, G. The technique of determining the real thermal resistance of industrial glassware. In: *The 23rd International Exhibition of Inventions „INVENTICA 2019”*. România. Iași. P 277. ISSN 1844-7880.
154. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G., LÎSENCO, G., ȚURCAN, I. Determinarea stabilității structurii straturilor superficiale ale buteliilor din sticlă verde-închis prin metoda secționării cu soluția HF. In: *Conferința națională cu participare internațională. Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective*. Bălți. 2019. P. 27-31. ISBN 978-9975-3316-1-6.
155. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G., LÎSENCO, G., ȚURCAN, I. The technique for determining the degree of structure heterogeneity of surface layers of industrial glassware. In: *The 23rd International Exhibition of Inventions „INVENTICA 2019”*. România. Iași. P 276. ISSN 1844-7880.
156. ȘARAGOV, V., CURICHERU, G., OLARU, I. Cercetarea naturii de interacțiune a sticlelor industriale cu reagenți gazoși și câmpuri electromagnetice. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere: Monografie*. Chișinău: CEP USM, 2022, pp. 344-361. ISBN 978-9975-159-05-0.

157. ȘARAGOV, V., DUCA, G., CURICHERU, G. Identification of the dealcalization process of container glass with fluoride- and chlorine-containing reagents using infrared spectroscopy. In: *7<sup>th</sup> International Conference on materials science and condensed matter physics*. September 16-19, 2014. Chisinau, Moldova. P. 290. ISSN 4510-4852.
158. ȘARAGOV, V., RAIFURA, S., CURICHERU, G., LÎSENCO, G., ȚURCAN, I. Stabilitatea vitezei de dizolvare secționată a sticlei de ambalaj transparent incoloră cu soluția HF. In: *Conferința Științifică Internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”*. Cahul. 2019, pp. 359 - 363. ISSN 2587-3563.
159. TADJIEV, D. R., HAND, R. J. Surface hydration and nanoindentation of silicate glasses. In: *J Non Cryst Solids*. 2010, vol. 356, N2, pp. 102–108. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.005>.
160. TALIMIAN, A., SGLAVO, V. M. Can annealing improve the chemical strengthening of thin borosilicate glass? In: *J. Non-Cryst. Solids*. 2017, vol. 465, pp. 1–7. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.038>.
161. TIJARIA, M., SHARMA, Y. et al. Effect of Na<sub>2</sub>O on physical, structural and electrical properties of borate glasses. In: *Matter. Today Proceed.* 2021, 45, 3722–3725. ISSN 2214-7853.
162. Udi, J. U. et al. Environmental degradation of structural glass systems: A review of experimental research and main influencing parameters. In: *Ain Shams Engineering Journal*. 2023, vol. 14, N5, 101970. Disponibil: DOI: [10.1016/j.asej.2022.101970](https://doi.org/10.1016/j.asej.2022.101970).
163. URATA, S., NAKAMURA, N. et al. How fluorine minimizes density fluctuations of silica glass: Molecular dynamics study with machine-learning assisted force-matching potential. In: *Materials & Design*. 2020, vol. 197, N1, 109210. Disponibil: DOI: [10.1016/j.matdes.2020.109210](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109210).
164. VARSHNEYA, A. K., MAURO, J. C. Fundamentals of inorganic glasses. 3d ed. Sheffield, UK: Society of glass Technology. 2019. 735 p. ISBN 978-0-12- 816225-5.
165. VARSHNEYA, A. K., OLSON, G. A., KRESKI, P. K., GUPTA, P. K. Buildup and relaxation of stress in chemically strengthened glass. In: *J. Non-Cryst. Solids.*, 2015, vol. 427, pp.91–97. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812.
166. VEREJAN, A. et al. *Chimia analitică*: Note de curs. Chișinău: Tehnica-UTM, 2020. 188 p. ISBN 978-9975-45-655-5.
167. VERITA, M., GEOTTI-BIANCHINI, F., De Riu. Surface analysis of internally treated dealcalized containers. In: *Fundamentals of Glass Science and Technology*. 1997, pp. 174-181.

168. VIENNA, J. D., NEEWAY, J. J., RYAN J. V. et al. Impacts of glass composition, pH, and temperature on glass forward dissolution rate. In: *Mater. Degrade.* 2018, vol. 2, N1, 22. Disponibil: DOI: <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0042-5>.
169. WAURISCHK, T. *et al.* Crack Growth in Hydrous Soda-Lime Silicate Glass. In: *Front Mater.* 2020, vol. 7, p. 66. Disponibil: DOI: 10.3389/fmats.2020.00066.
170. WIEDERHORN, S.M., FETT, T., RIZZI, G. et al. Water Penetration - Its Effect on the Strength and Toughness of Silica Glass. In: *Metall. Mater. Trans. A.* 2013, vol44, pp. 1164–1174. Disponibil: DOI:<https://doi.org/10.1007/s11661-012-1333-z>.
171. WOHLFAHRT, M. et al. Magnetic-field effects in non-magnetic glasses. In: *Europhysics Letters.* 2001, vol. 56, N 5, 56 690. Disponibil: DOI: 10.1209/epl/i2001-00575-8.
172. WONDRACZEK, L. et al. Advancing the Mechanical Performance of Glasses: Perspectives and Challenges. In: *Advanced Materials.* 2022, vol. 34, N14, 2109029. Disponibil: DOI; 10.1002/ADMA.202109029.
173. YAMAMOTO, Y. Precise XPS depth analysis of soda-lime-silica glass surface after various treatments. In: *Surf. Interface Anal.* 2012, vol. 44, N8, pp. 931–933. ISSN 0239-7129.
174. YOUNGMAN, R. E., SEN, S. Structural role of fluorine in amorphous silica. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2004, vol. 349. P. 10–15. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812.
175. ZHAO, J., NIENHUIS, E. T. et al. Structures of fluoride containing aluminosilicate low activity nuclear waste glasses: A molecular dynamics simulations study. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 2020, vol. 550, 120379. ISSN 0022-3093, E-ISSN 1873-4812. Disponibil: DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120379.
176. ZHAO, J., XU, X. et al. Fluoride and Oxyfluoride Glasses. In: *Atomistic Simulations of Glasses Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons Inc. 2022, pp 439-463. ISBN 9781118939062. Disponibil: DOI:10.1002/9781118939079.ch13.
177. ZHEPLYNSKYY T.B., SERKIZ O.K. Surface properties of float glass after various types of heat treatment. In: *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* 2014. T. 5. № 4. С. 480-482. ISSN: 2079-1704.
178. АВДЕЕВ, С. П., ПЕТРОВ, С. Н., СЕРБА, П. В., ГУСЕВ, Е. Ю. Повышение механической и химической устойчивости поверхности оптического стекла боролантановой группы. В: *Прикладная физика.* 2010. № 3. С. 140-142. ISSN: 1996-0948.
179. АНДОНОВ, А., ВАСИЛЕВ. В. Качествен модел на въздействие на импулсни магнитни полета върху материали (стъкло). В: *Машиностроене и машинознание.* 2015, год X, кн. 3, сс. 54-57. ISSN 1312-8612.

180. АПАРНЕВ, А. И. *Аналитическая химия: учебное пособие для вузов.* 2-е изд., испр. и доп. Москва: Издательство Юрайт, 2023, 107 с. ISBN 978-5-534-07837-4.
181. БАБУШКИН, В. И., МАТВЕЕВ, Г. М. , МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, О. П. *Термодинамика силикатов.* 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986. 406 с.
182. БЕКМАН, И. Н. *Высшая математика: математический аппарат диффузии:* учебник для вузов. 2-е изд., испр. и доп. Москва: Издательство Юрайт, 2023. 459 с. ISBN 978-5-534-00025-2.
183. БЕЛЮСТИН, А. А. Современные представления о строении поверхностных слое в щелочно-силикатных стекол, взаимодействующих с растворами. В: *Физика и химия силикатов.* Сборник научных работ. Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1987. с.223-242. ISSN 0132-6651.
184. БЕРШТЕЙН, В. А. *Механогидролитические процессы и прочность твердых тел.* Л.: Наука, 1987. 318 с.
185. БОЛЬШАКОВ, В. И. Стеклообразование в силикатных системах и некоторые свойства стекол с заменой аниона кислорода на галоидные ионы. В: *Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта.* 2009, вып. 26, с.112-122. ISSN 1993-9175.
186. БУТАЕВ, А. М. *Прочность стекла.* Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
187. БУТЕНКОВ Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б. Синтез и свойства хлорфторсиликатных свинцовых стекол, активированных неодимом. В: *Стекло и керамика.* 2021. № 4. С. 3-8. ISSN 0131-9582.
188. ВЕРШИНИН, Ю. Н., ГАШИМОВ, А. М., ГУРБАНОВ, Е. Д. Воздействие электрических разрядов на свойства и структуру твердых диэлектриков. В: *Электронная обработка материалов,* 2006, № 1, С. 28–32. ISSN 0013-5793.
189. ВОЛКОВА, В. Н., ДЕНИСОВ, В. Н. *Теория систем и системный анализ:* Учебник для бакалавров Москва: Юрайт, 2013, с. 616. ISBN 978-5-9916-1443-6.
190. ГОРОХОВСКИЙ, В. А., САКСОНОВА, Ю. Г., ПОВИТКОВ, Г. Ф. О микротвёрдости листового стекла. В: *Вестник Саратовского государственного технического университета.* 2004, №1(2), сс. 116-119. ISSN 1999-8341.
191. ГОСТ 5717.1-2021. *Упаковка стеклянная. Банки и бутылки для консервированной пищевой продукции. Общие технические условия.* Москва: Стандартинформ, 2021. 24 с.



192. ГОСТ 13905-2005. *Тара стеклянная. Метод контроля водостойкости внутренней поверхности*. Москва: Стандартинформ, 2006. 6 с.
193. ГОСТ 32131-2013. *Бутылки стеклянные для алкогольной и безалкогольной пищевой продукции. Общие технические условия*. Москва: Стандартинформ, 2019. 20 с.
194. ГОСТ 34373—2017. *Пластмассы. Верификация маятникового копра для испытания на удар. Испытание на ударную вязкость по Шарпи, Изоду и при ударном растяжении (ISO 13802:2015, MOD)*. Москва: Стандартинформ, 2018. 33 с.
195. КАЗАКОВ, В. Д. *Повышение эксплуатационной надежности и экономичности стеклянной тары*. Обзор. М.: ВНИИЭСМ. 1987, 49 с.
196. КАНУННИКОВА, О. М. Механизм восстановления свинцовосиликатных стекол в водороде. В: *Химическая физика и мезоскопия*. 2003, том. 5, № 1, сс. 101-114. ISSN 1727-0227. eISSN 1727-0529.
197. КИПРИАНОВ, А. А., ПАНКРАТОВА, Н. М. Исследование связывания фтора литиевобариевыми щелочно-силикатными стеклами. В: *Физика и химия стекла*. 2014, том. 40, № 2, сс. 169-175. ISSN 0132-6651.
198. КОГАРКО, Л. Н. *Фтор в силикатных расплавах и магмах*. Москва: Наука, 1981. 127 с.
199. КОНДРАТЕНКО, В. С., АРХИПОВ, П. Б. Методы упрочнения кромок и поверхности стекла. В: *Вестник Московского государственного университета приборостроения и информатики. Серия: Приборостроение и информационные технологии*. 2011. № 35. С. 143-156. ISSN:2079-8792.
200. КРУЧИНИН, Д. Ю., ФАРАФОНТОВА Е. П. *Физическая химия стеклообразного состояния: учебное пособие*. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. 08 с. ISBN 978-5-7996-3200-7.
201. КУЗНЕЦОВ, В. П. и др. *Измерение микротвердости, инструментальное-indentирование и электронная микроскопия наноструктурированного поверхностного слоя конструкционных материалов: учебное пособие. 2-е изд., переработанное и дополненное*. Курган: Издательство Курганского государственного университета, 2022. 84 с. ISBN 978-5-4217-0628-1.
202. КУРІКЕРУ, Г. Термодинамічний аналіз можливості хімічної заємодії компоненті в промислових стекол з оксидами сульфуру. In: *SWorld Journal*. № 19. 2023. pp 90-94. ISSN 2663-5712. Disponibil: DOI: 10.30888/2663-5712.
203. КУРІКЕРУ Г., ШАРАГОВ В. Методика оцінювання інтенсивності вилугування промислових стекол фторхлормісткими газоподібними реагентами. В:

*Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку: збірник матеріалів II Міжнародної науково-практичної (дистанційної) конференції.* Вінниця: Україна, 2020, с.140-143. ISBN 978-966-616-186-7.

204. КУРИКЕРУ, Г., ШАРАГОВ, В., ЦУРКАН, И. Повышение физико-химических свойств стеклянной тары термохимической обработкой фторхлорсодержащими газообразными реагентами In: *Journal "Modern Scientific Researches"*. 2019, № 9-01, pp.51–55. ISSN 2523-4692. Disponibil: DOI: 10.30889/2523-4692.

205. ЛЕВЕНЧУК, А. *Системное мышление: учебник.* Москва: Ridero, 2022. 794 с. ISBN 978-5-4490-4439-6.

206. НЕМИЛОВ, С. В. *Научные основы материаловедения стекол: Учебное пособие.* СПб: Лань, 2021. 358с. ISBN 978-5-8114-2905-9.

207. НИКОНОРОВ, Н. В., ЕВСТРОПЬЕВ, С. К. *Оптическое материаловедение: основы прочности оптического стекла: учебное пособие, курс лекций.* СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. 102 с.

208. ПАНФИЛОВА, Д. С., ЗИЯТДИНОВА, М. З. Синтез и исследование активированных неодимом иттрий-алюмооборатных стекол с добавками фторидов. В: *Успехи в химии и химической технологии.* 2022, том 36, №3(252), сс. 118-120. ISSN 1506-2017.

209. ПОСТНИКОВ, В. С. *Оптическое материаловедение: курс лекций.* Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. 280 с. ISBN 978-5-398-01056-5.

210. РАДИЛОВ, А. С. и др. Экспериментальные исследования токсических свойств галогенпроизводных предельных углеводородов (хладонов). В: *Токсикологический вестник.* 2017, №6 (147), сс. 35-41. ISSN 0869-7922.

211. СЫТНИК, Р. Д., ДОРОНИНА, В. А., ТОЛСТОУСОВА, О. В. Органические соединения в технологии модификации стекла (обзор). В: *Стекло и керамика.* 2001, № 11, с. 14-17. ISSN 0131-9582.

212. ТРЕТЬЯК, Л.Н., ВОРОБЬЕВ, А. Л. *Основы теории и практики обработки экспериментальных данных: учебное пособие для вузов 2-е изд., испр. и доп.* Москва: Издательство Юрайт, 2023. 237 с. ISBN 978-5-534-08623-2.

213. ЧАКВАРИ, Б., БОКШАИ, З., БУКЭ, Г., ИВАНОВСКАЯ, И. Структура поверхностных слоев Мак-Иннеса и Дола при его взаимодействии с растворами. В: *Стеклообразное состояние.* Л., 1971. сс. 310-313.

214. ЧУКИН, Г. Д. *Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма.* Москва: Принта, 2008. 172 с. ISSN 0453-8811.

215. ШАРАГОВ, В. Термомагнитная обработка промышленных стеклоизделий. В: *Развитие технологий будущего*: монография. Одесса: Издательство С. В. Куприенко [авт. кол.: В. А. Балашов, М. В. Князева, В. А. Шарагов и др.]. 2018, сс. 44-54. ISBN 978-617-7414-44-4. Disponibil: DOI: 10.30888/978-617-7414-44-4.0.

216. ШАРАГОВ, В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.

217. ШАРАГОВ, В. А., Агаки М. И., Олару И. Н. Влияние импульсного магнитного поля на микротвердость темно-зеленого бутылочного стекла. В: *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції “Хімічна та екологічна освіта: стан и перспективи розвитку”*. Вінниця, Україна. 2017, сс. 211-213. SBN 978-966-924-684-4.

218. ШАРАГОВ, В., ДУКА, Г., КУРИКЕРУ, Г. Повышение кислотоустойчивости поверхности тарного обесцвеченного стекла термохимической обработкой фторхлорсодержащими газообразными реагентами. В: *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції “Хімічна та екологічна освіта: стан и перспективи розвитку”*. Вінниця, Україна. 2017, сс. 208-210. ISBN 978-966-924-684-4.

219. ШАРАГОВ, В., ДУКА, Г., КУРИКЕРУ, Г., ЛИСЕНКО, Г. Термодинамічний аналіз можливості хімічної взаємодії неорганічних стекол з фтористим воднем. В: *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції “Хімічна та екологічна освіта: стан и перспективи розвитку”*. Вінниця, Україна. 2015, сс. 154-156. ISBN 978-966-924-102-3.

220. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ Г. Методика термохимической обработки образцов промышленных стекол газообразными реагентами в лабораторных условиях. In: *Conferința națională cu participare internațională „Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective”*: Ed. a 4-a, 26-27 iunie 2020. Bălți: Republica Moldova, pp. 350-357. ISBN 978-9975-3382-6-4.

221. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Повышение химической устойчивости стеклянной тары термохимической обработкой фторсодержащими реагентами. В: *Revistă Tehnoscopia*. 2014, N1(10), pp. 37-43. ISBN 1857-3843.

222. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Состав продуктов реакции промышленных стекол с фтор содержащими реагентами. В: *Conferința științifică națională cu participare internațională. Integrare prin cercetare și inovare. Rezumate ale comunicărilor*. Noiembrie 10-11, 2014. Chișinău, Moldova. p. 82-85. ISBN 978-9975-71-571-3.

223. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Упрочнение листового стекла термохимической обработкой фторхлорсодержащими газообразными реагентами. В: *European multi science journal* № 21. 2018. сс. 25-28.

224. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Факторы, влияющие на интенсивность выщелачивания тарного обесцвеченного стекла фторхлорсодержащими газообразными реагентами. В: *Журнал „Евразийский Союз Ученых”*. 2018, № 11 (56), сс. 69-71. ISSN 2411 – 6467. (IF:0,833).

225. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Характеристика методов определения механических свойств стеклянных банок. В: *”The 9th International Conference on Microelectronics and Computer Science and The 8th Conference of Physicists of Moldova”*. Chişinău. 2017, p. 489. ISBN 978-9975-4264-8.

226. ШАРАГОВ. А., КУРИКЕРУ Г. Характеристика поверхностных слоев промышленных стекол, модифицированных фтор хлор содержащими реагентами. В: *Materials of international scientific – practical conference structural relaxation in solids*. May 26-28, 2015. Vinnitsa, Ukraine. pp. 138-140. ISBN 978-966-2337-43-3.

227. ШАРАГОВ В., КУРИКЕРУ Г. Характеристика эксплуатационных свойств стеклянной тары. В: *Revistă Tehnoscopia*. 2018, N1(18), сс.19 -30. ISSN 1857-3843.

228. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ Г. Эксплуатационные свойства стеклянной тары, термохимически обработанной фторсодержащими реагентами. В: *7 международная конференция „Стеклопрогресс – XXI”*. Саратов, Россия. 2014, сс. 108- 111. ISBN 978-5-9906109-7-2.

229. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г., ЛЫСЕНКО, Г. Термодинамический анализ возможности химического взаимодействия неорганических стекол с хлоридом водорода. В: *Conferința națională cu participare internațională. Știința în Nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective*. Bălți, 25-26 septembrie, 2015. pp.10-13. ISBN 978-9975-3054-5-7.

230. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Застосування системного аналізу для визначення факторів, що впливають на механічну міцність скляної тари. В: *Materials of VII international scientific - practical conference Structural relaxation in solids*. May 25 - 27, 2021. Vinnytsia, Ukraine. 2021, pp. 63-66. ISBN 978-966-949-540-2.

231. ШАРАГОВ, В., КУРИКЕРУ, Г. Застосування системного аналізу для визначення факторів, що впливають на хімічну стійкість промислових скловиробів. В: *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції “Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика”*. Вінниця, Україна. 2018, сс. 81-85. ISBN 978-966-924-764-3.

232. ШАРАГОВ, В., КУРІКЕРУ, Г. Механізм підвищення мікротвердості листового скла, термохімічно обробленого фторхлормісткими газоподібними реагентами. В: *Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції “Структурна релаксація у твердих тілах”*. Вінниця, Україна. 2018, сс. 87-89. ISBN 978-966-2337-43-3.

233. ШАРАГОВ, В., КУРІКЕРУ, Г. Термодинамічний аналіз механізму хімічної взаємодії промислових стекол з фторхлормісткими реагентами. В: *III Всеукраїнська науково-технічна конференція “Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів”*. Львів, Україна. 2016. сс. 18 – 20 ISBN 978-617-7359-48-6.

234. ШАРАГОВ, В., КУРІКЕРУ, Г. Шляхи інтенсифікації процесу вилуговування промислових стекол кислими газами. В: *Хімічна наука та освіта в контексті сучасних інтеграційних процесів: збірник наукових праць, за матеріалами Всеукраїнської науково-практичної інтернет - конференції з міжнародною участю*. 21 жовтня 2020. Київ: Україна, с. 23-25.

235. ШАРАГОВ, В., КУРІКЕРУ, Г., ЛИСЕНКО, Г., ЦУРКАН, І. Порівняння неоднорідності тарних скловиробів за допомогою методу секціонування розчином HF. В: *V Всеукраїнська науково-практична Інтернет-конференція з міжнародною участю “Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць.”*. Вінниця, Україна. 2019, випуск 5, сс. 71-74. ISBN 978-966-949-039-1.

236. ШАРАГОВ, В. А., ЩЕГЕЛЬСКАЯ, Т. Ю., АЗАРЕНКО, О. В. и др. В: *Структурные изменения в силикатных стеклах под воздействием электромагнитных полей*. Физика и химия стекла. 2000, том 26, № 2, сс. 177-181. ISSN 0132-6651.

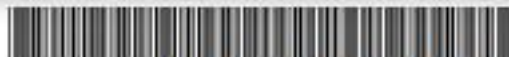
237. ШЕЛЮБСКИЙ В. И. *Контроль однородности и постоянства состава стекла*. Москва: Стройиздат, 1990. 200 с. ISSN 5-274-00936-0.

238. ШИШМАРЁВ, В. Ю. *Технические измерения и приборы: учебник для*. 3-е изд., перераб. и доп. Москва: Издательство Юрайт, 2023. 377 с. ISBN 978-5-534-12536-8.

239. ЯЩИШИН, И. Н., БАБАДЖАНОВА, О. Ф. Влияние состава и особенностей структуры модифицированной поверхности стекол системы Na<sub>2</sub>O - SrO (BaO) - SiO<sub>2</sub> на их свойства. В: *Физика и химия стекла*. 1990, том 16, № 2, сс. 201-206. ISSN 0132-6651.

## ANEXE

### ANEXA 1. Brevet de invenție de scurtă durată „Procedeu de tratare a produselor cave din sticlă”



MD 1542 Z 2022.01.31

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1542** (13) **Z**  
(51) Int.Cl.: *C03C 23/00* (2006.01)  
*C03C 25/6206* (2018.01)  
*C03B 32/00* (2006.01)  
*C03B 27/06* (2006.01)

### (12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2019 0136 (22) Data depozit: 2019.12.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.06.30, BOPI nr. 6/2021
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT "ALECU RUSSO", MD (72) Inventatori: ȘARAGOV Vasiliu, MD; CURICHERU Galina, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT "ALECU RUSSO", MD	

MD 1542 Z 2022.01.31

#### (54) Procedeu de tratare a produselor cave din sticlă

##### (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la industria sticlei și poate fi utilizată pentru a îmbunătăți proprietățile fizico-chimice ale produselor cave din sticlă.

Conform invenției, procedeu de tratare a produselor cave din sticlă include introducerea reagentului gazos în interiorul produselor în cantitate de 0,1-1,0% din volumul lor, tratarea termică până la temperatura de 500-600°C cu viteza de 10-

2  
30°C/min, tratarea cu camp magnetic în impuls cu inducția de 0,05-0,20 T timp de 5 s la temperatura de 500-600°C și răcirea treptată până la temperatura camerei.

Rezultatul invenției constă în sporirea stabilității chimice a suprafeței sticlei, a rezistenței mecanice și microdurității produselor din sticlă.

Revendicări: 1

**(54) Process for treating hollow glassware****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to the glass industry and can be used to improve the physical and chemical properties of hollow glassware.

According to the invention, the process for treating hollow glassware comprises introduction of a gas reagent into the products in an amount of 0.1-1.0% of their volume, heat treatment to a temperature of 500-600°C at a

2  
rate of 10-30°C/min, treatment with a pulsed magnetic field with an induction of 0.05-0.20 T for 5 s at a temperature of 500-600°C and gradual cooling up to room temperature.

The result of the invention consists in increasing the chemical resistance of the glass surface, the mechanical strength and microhardness of glassware.

Claims: 1

**(54) Способ обработки полых стеклоизделий****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к стекольной промышленности и может быть использовано для улучшения физико-химических свойств полых стеклоизделий.

Согласно изобретению, способ обработки полых стеклоизделий включает введение газового реагента внутрь изделий в количестве 0,1-1,0% от их объема, термообработку до температуры 500-600°C со скоростью 10-30°C/мин, обработку

2  
импульсным магнитным полем с индукцией 0,05-0,20 Тл в течение 5 с при температуре 500-600°C и постепенное охлаждение до комнатной температуры.

Результат изобретения состоит в повышении химической устойчивости поверхности стекла, механической прочности и микротвердости стеклоизделий.

П. формулы: 1

**Descriere:**

5 Invenția se referă la industria sticlei și poate fi utilizată pentru a îmbunătăți proprietățile fizico-chimice ale produselor cave din sticlă (butelii, produse din sticlă pentru menaj).

Este cunoscut un procedeu de tratare a produselor din sticlă, care prevede mărirea stabilității chimice a ambalajului din sticlă fierbinte proaspăt fasonată prin dezalcalinizarea suprafeței interioare a lor cu gaze acide [1]. Dezalcalinizarea sticlei cu gaze acide mărește stabilitatea la apă de câteva ori, rezistența mecanică cu 15-20%, microduritatea cu 10-20%.

10 Dezavantajul dezalcalinizării sticlei fierbinți cu gaze acide constă în faptul că așa procedeu de tratare nu este posibil de utilizat pentru mărirea stabilității chimice a sticlelor reoapte (adică după fasonarea lor) și celor aflate la păstrare și exploatare.

15 Cel mai apropiat este un procedeu de tratament termochimic al produselor cave din sticlă, care constă în umplerea cavității produsului la temperatura camerei cu reagent gazos în cantitate de 0,1-1,0% din volumul lui, tratarea termică în timpul căreia are loc dezalcalinizarea suprafeței sticlei și răcirea treptată. Încălzirea până la 400-600°C se efectuează cu viteza de 10-30°C/min. Pentru tratarea produselor cave din sticlă se folosesc gaze acide (dioxidul de sulf, clorura de hidrogen), derivați halogenați de hidrocarburi și amestecuri de gaze [2]. Stabilitatea chimică a produselor cave din sticlă după tratarea termochimică crește de câteva ori. Procedeu dat are un dezavantaj, și anume, efectul în creșterea rezistenței mecanice și a microdurității nu depășește 5-10%.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în sporirea stabilității chimice și, concomitent, creșterea rezistenței mecanice și microdurității produselor reoapte și celor aflate la păstrare și exploatare.

25 Problema se rezolvă prin procedeul de tratare a produselor cave din sticlă, care include introducerea reagentului gazos în interiorul produselor în cantitate de 0,1-1,0% din volumul lor, tratarea termică până la temperatura de 500-600°C cu viteza de 10-30°C/min, tratarea cu câmp magnetic în impuls cu inducția de 0,05-0,20 T timp de 5 s la temperatura de 500-600°C și răcirea treptată până la temperatura camerei.

30 În rezultatul tratării termice și magnetice ale produselor cave din sticlă are loc dezalcalinizarea suprafeței sticlei. Aceasta duce la sporirea stabilității chimice de zeci de ori, creșterea rezistenței mecanice cu 18-27 % și a microdurității cu 9-16%.

35 În experimente au fost folosite diferite tipuri de produse din sticlă cave: ambalaj (butelii, borcane, flacoane) din sticlă incoloră, verde-închisă și brună, difuzoarele din sticlă incoloră transparentă și opacă placată, vase chimice de laborator și de menaj, fiole din sticlă medicinală.

Pentru tratarea termochimică a produselor cave din sticlă în calitate de reagenți gazoși au fost utilizați dioxidul de sulf, clorura și fluorura de hidrogen, difluorclormetanul, difluorclormetanul și amestecurile de gaze.

**Exemplul 1**

40 Umplam buteliile pentru sucuri din sticlă decolorată cu o capacitate de 0,5 dm<sup>3</sup> cu dioxid de sulf la temperatura camerei, introducem în cuptor și încălzim până la temperatura de 550°C cu viteza de 10-30°C/min, apoi acționăm cu câmp magnetic în impuls cu inducția de 0,20 T timp de 5 s la temperatura de 550°C și răcim treptat până la temperatura camerei. Stabilitatea la apă a sticlei o determinăm conform standardelor în vigoare. Pentru buteliile din sticlă stabilim rezistența la presiunea interioară hidrostatică (RPIH). Microduritatea o determinăm cu ajutorul microdurimetrului (sarcina de încărcare pe penetratorul piramidei din diamant - 0,2 N).

Influența unor regimuri de tratare cu dioxid de sulf și câmp magnetic în impuls asupra proprietăților buteliilor din sticlă este prezentată în tab. 1.

50 Tratarea termochimică și termomagnetică în exemplul dat mărește stabilitatea la apă a suprafeței sticlei de zeci de ori, rezistența mecanică până la 18%, microduritatea până la 9%.

**Exemplul 2**

55 Umplam buteliile pentru sucuri din sticlă decolorată cu o capacitate de 0,5 dm<sup>3</sup> cu reagenți gazoși la temperatura camerei, introducem în cuptor și încălzim până la temperatura de 550°C cu viteza de 10-30°C/min, apoi acționăm cu câmp magnetic în impuls cu inducția de 0,10-0,20 T timp de 5 s la temperatura de 550°C și răcim treptat până la temperatura camerei.

Influența acestui regim de tratare cu reagenți gazoși și câmp magnetic în impuls asupra proprietăților buteliilor este prezentată în tab. 2.

Din datele prezentate în tab. 2 se observă că cea mai mare creștere, atât a stabilității la apă a buteliilor, cât și a rezistenței mecanice și microdurității se obține atunci când tratăm aceste



## MD 1542 Z 2022.01.31

4

5 produse la o temperatură mai înaltă și o valoare mai mare a modulului vectorului inducției magnetice. Stabilitatea chimică a sticlei recoapte după tratarea termochimică și termomagnetice sporește de zeci de ori, rezistența mecanică crește cu până la 27%, microduritatea cu până la 16%.  
 5 Îmbunătățirea proprietăților produselor recoapte, utilizând tratarea combinată este legată cu intensificarea procesului de dezalcalinizare a sticlei cu reagenți gazoși în câmpul magnetic în impuls.

Efectul de îmbunătățire a proprietăților fizico-chimice ale produselor din sticlă recoapte este comparabil cu tratamentul termochimic al produselor proaspăt fasonate (în stare fierbinte).

10 Procedeu elaborat de „restabilire” a proprietăților fizico-chimice ale probelor din sticlă recoapte este aplicabil atât pentru produse separate (de exemplu, exponate din muzeu), precum și pentru loturi mari. Avantajul procedurii dat constă în posibilitatea tratării concomitente a diferitor tipuri de produse din sticlă, și anume, cu compoziție chimică diferită.

Tabelul 1

15 Influența tratării buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 dm<sup>3</sup> cu dioxid de sulf și câmp magnetic în impuls (CMI) asupra proprietăților lor (temperatura 550°C)

Nr. d/o	Regim de tratare	RPIH, MPa	Stabilitatea la apă a sticlei, mg Na <sub>2</sub> O	Microduritatea, GPa
1.	Fără tratare	1,38	0,095	4,16
2.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,1 ml)	1,36	0,095	4,14
3.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,25 ml)	1,39	0,092	4,17
4.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,5 ml)	1,41	0,084	4,15
5.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 1,0 ml)	1,40	0,075	4,18
6.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 2,0 ml)	1,43	0,057	4,24
7.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 5,0 ml)	1,44	0,033	4,28
8.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> (volumul reagentului - 10,0 ml)	1,46	0,021	4,35
9.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> -2,0 ml, CMI-0,05 T)	1,47	0,018	4,44
10.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> -2,0 ml, CMI-0,10 T)	1,50	0,015	4,47
11.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> -2,0 ml, CMI-0,15 T)	1,54	0,012	4,50
12.	Tratare combinată cu SO <sub>2</sub> și CMI (volumul SO <sub>2</sub> -2,0 ml, CMI-0,20 T)	1,63	0,008	4,54

Tabelul 2

Influența tratării buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 dm<sup>3</sup> cu reagenți gazoși și câmp magnetic în impuls (CMI) asupra proprietăților lor (temperatura 550°C)

Nr. d/o	Regim de tratare	RPIH, MPa	Stabilitatea la apă a sticlei, mg Na <sub>2</sub> O	Microduritatea, GPa
1.	Fără tratare	1,38	0,095	4,16
2.	Tratare termochimică cu CF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,25 ml)	1,42	0,085	4,15
3.	Tratare termochimică cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (volumul reagentului - 0,5 ml)	1,44	0,063	4,16
4.	Tratare termochimică cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (volumul reagentului - 1,0 ml)	1,43	0,045	4,22
5.	Tratare termochimică cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (volumul reagentului - 2,0 ml)	1,46	0,015	4,31
6.	Tratare termochimică cu CHF <sub>2</sub> Cl (volumul reagentului - 1,0 ml)	1,42	0,048	4,20
7.	Tratare termochimică cu CHF <sub>2</sub> Cl (volumul reagentului - 2,0 ml)	1,45	0,015	4,28
8.	Tratare termochimică cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1) (volumul reagentului - 2,0 ml)	1,46	0,021	4,49
9.	Tratare combinată cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> și CMI (volumul - 2,0 ml, CMI - 0,10 T)	1,58	0,009	4,65
10.	Tratare combinată cu CHF <sub>2</sub> Cl și CMI (volumul - 2,0 ml, CMI - 0,10 T)	1,54	0,009	4,63
11.	Tratare combinată cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> și CMI (volumul - 2,0 ml, CMI - 0,20 T)	1,70	0,000	4,71
12.	Tratare combinată cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1) și CMI (volumul-2,0 ml, CMI 0,20 T)	1,75	0,000	4,81

5

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Шаронов В.А., Курьеру Г.Н. Особенности химического взаимодействия промышленных стекол с газообразными фторхлорсодержащими реагентами. Физика и химия стекла, 2018, v.44, nr. 4, p. 441-452
2. MD 379 B1 1996.01.31

**(57) Revendicări:**

Procedeu de tratare a produselor cave din sticlă, care include introducerea reagentului gazos în interiorul produselor în cantitate de 0,1-1,0% din volumul lor, tratarea termică până la temperatura de 500-600°C cu viteza de 10-30°C/min, tratarea cu câmp magnetic în impuls cu inducția de 0,05-0,20 T timp de 5 s la temperatura de 500-600°C și răcirea treptată până la temperatura camerei.

ANEXA 2. Brevet de invenție de scurtă durată „Procedeu de tratare a produselor din sticlă”



MD 1543 Z 2022.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1543** (13) **Z**  
(51) Int.Cl: *C03C 23/00* (2006.01)  
*C03C 25/6206* (2018.01)  
*C03B 27/04* (2006.01)  
*C03B 32/00* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE  
DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2019 0137 (22) Data depozit: 2019.12.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.06.30, BOPI nr. 6/2021
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT "ALECU RUSSO", MD (72) Inventatori: ȘARAGOV Vasiliu, MD; CURICHERU Galina, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT "ALECU RUSSO", MD	

(54) Procedeu de tratare a produselor din sticlă

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la industria sticlei, și anume la un procedeu de tartare a produselor din sticlă și poate fi utilizată pentru sporirea proprietăților fizico-chimice ale produselor din sticlă (butelii, produse pentru menaj, sticlă de geam).

Procedeu, conform invenției, include tratarea concomitentă a produselor din sticlă cu un câmp magnetic cu inducția de 0,05-0,25 T

2  
și cu un reagent gazos cu un debit de 0,5-5,0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  al suprafeței sticlei, la temperatura de 500-650°C.

Rezultatul tehnic al invenției constă în sporirea stabilității chimice, rezistenței mecanice și microdurității sticlei.

Revendicări: 1

MD 1543 Z 2022.01.31

**(54) Process for treating glassware****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to the glass industry, namely to a process for treating glassware and can be used to improve the physical and chemical properties of glassware (bottles, dishes, sheet glass).

The process, according to the invention, comprises simultaneously treating glassware with a magnetic field with an induction of 0.05-0.25 T and a gas reagent with a flow rate

2  
of 0.5-5.0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  of glass surface at a temperature of 500-650°C.

The technical result of the invention consists in increasing the chemical resistance, mechanical strength and microhardness of the glass.

Claims: 1

**(54) Способ обработки стеклоизделий****(57) Реферат:**

1  
Изобретение относится к стекольной промышленности, а именно к способу обработки стеклоизделий и может быть использовано для повышения физико-химических свойств стеклоизделий (бутылок, посуды, листового стекла).

Способ, согласно изобретению, включает одновременную обработку стеклоизделий магнитным полем с

2  
индукцией 0,05-0,25 Тл и газовым реагентом с расходом 0,5-5,0  $\mu\text{моль}/\text{м}^2$  поверхности стекла, при температуре 500-650°C.

Технический результат изобретения состоит в повышении химической устойчивости, механической прочности и микротвердости стекла.

П. формулы: 1

**Descriere:**

5 Invenția se referă la industria sticlei și are destinația de a îmbunătăți proprietățile fizico-chimice ale produselor din sticlă (butelii, borcane, produse din sticlă pentru menaj, sticlă de geam).

Este cunoscut procedeul de tratare a produselor din sticlă în câmpuri magnetice constante, alternative și în impuls. Rezistența mecanică a fiolelor din sticlă medicinală și a ambalajului din sticlă după tratarea termomagnetică crește cu 20 - 30 % [1].

10 Dezavantajul tratării termomagnetice a produselor din sticlă constă în faptul că nu se mărește stabilitatea chimică.

Cel mai apropiat procedeu de cel propus constă în tratarea produselor din sticlă inițial prin acțiunea cu câmp magnetic cu inducția de 0,05-0,22 T, la temperatura de 500-650 °C, apoi prin tratarea termochimică cu gaze chimic active cu debit de 0,5-5,0 μmol/m<sup>2</sup> al suprafeței sticlei [2].

15 Procedeul cunoscut are un dezavantaj. Tratarea termochimică a produselor din sticlă cu gaze chimic active se realizează la o temperatură mai mică decât tratarea termomagnetică - aproximativ la temperatura de 450-550°C. În rezultat, efectul în creșterea stabilității chimice, precum și rezistenței mecanice și microdurateții produselor din sticlă se micșorează.

20 Problema pe care o rezolvă invenția constă în creșterea mai mare a stabilității chimice, rezistenței mecanice și microdurateții produselor din sticlă.

Problema propusă se rezolvă prin tratarea concomitentă a produselor din sticlă prin acțiunea termomagnetică și termochimică cu reagenți gazoși.

25 Procedeul de tratare a produselor din sticlă include tratarea concomitentă a produselor din sticlă cu un câmp magnetic cu inducția de 0,05-0,25 T și cu un reagent gazos de dezalcalinizare cu un debit de 0,5-5,0 μmol/m<sup>2</sup> al suprafeței sticlei, la temperatura de 500-650°C.

Cei mai eficienți reagenți gazoși utilizați pentru tratarea termochimică a produselor din sticlă sunt dioxidul de sulf, clorura și fluorura de hidrogen, difluorodichlorometanul, difluorodichlorometanul și amestecurile de gaze.

30 În rezultatul tratării concomitente a produselor din sticlă cu câmp magnetic și dezalcalinizării cu reagenți gazoși, stabilitatea chimică a suprafeței sticlei crește de zeci de ori, rezistența mecanică cu 30 - 40% și microduratețea cu 10 - 20%.

Exemplu de realizare a invenției

35 În experimente utilizăm butelii pentru sucuri din sticlă decolorată cu o capacitate de 0,5 dm<sup>3</sup> imediat după fasonare, adică atunci când transportăm în cuptorul de recoacere. Supunem concomitent produsele din sticlă acțiunii câmpului magnetic cu inducția de la 0,05 la 0,25 T la temperatura sticlei de 500-650°C și tratăm termochimic cu dioxid de sulf, difluorodichlorometan și un amestec din aceste gaze în raport volumetric de 1:1 cu consumul de gaz (CG) pentru o butelie de 2 ml. Pentru tratarea termomagnetică folosim câmpul magnetic constant (CMC), variabil (CMV) și în impuls (CMI). Atât buteliile din sticlă tratate, cât și cele netratate le supunem 40 regimului de recoacere.

Pentru buteliile din sticlă stabilim rezistența la presiunea interioară hidrostatică (RPIH) și stabilitatea la apă în conformitate cu standardele în vigoare. Microduratețea o determinăm cu ajutorul microdurimetrului (sarcina de încărcare pe penetratorul piramidei din diamant - 0,2 N).

45 Efectul unor regimuri de tratare cu câmpuri magnetice și a tratării termochimice cu reagenți gazoși asupra stabilității la apă, rezistenței mecanice și microdurateții buteliilor este prezentat în tabel.

50 Din datele prezentate în tabel observăm că după tratarea termomagnetică la temperatura de 600°C, rezistența mecanică a buteliilor crește cu 10-25%, microduratețea cu 5-10%, iar stabilitatea la apă nu se schimbă. În rezultatul tratării termochimice a buteliilor cu reagenți gazoși la temperatura de 600°C stabilitatea la apă a sticlei crește de câteva ori, rezistența mecanică și microduratețea cu 5-10%.

55 Rezultate mai înalte obținem la tratarea combinată a buteliilor. Inițial tratăm buteliile cu câmp magnetic la temperatura de 600°C și apoi tratăm termochimic cu reagenți gazoși la temperatura de 550°C. Obținem o creștere a stabilității la apă de zeci de ori, rezistenței mecanice a buteliilor cu 20-30%, microdurateții cu 10-15%.

Cea mai mare creștere, atât a stabilității la apă a buteliilor, cât și a proprietăților mecanice se obține atunci când tratăm aceste produse concomitent cu câmp magnetic la temperatura de 600°C și cu reagenți gazoși la temperatura de 600°C. Astfel, crește stabilitatea la apă de zeci de ori, rezistența mecanică a buteliilor cu 30-40% și microduratețea cu 12-20%.

- 5 Îmbunătățirea proprietăților buteliilor tratate concomitent cu camp magnetic și cu reagenți gazoși este mai mare decât efectul sumar la tratarea separată termomagnetică și termochimică cu reagenți gazoși. Efectul obținut se explică prin faptul realizării procesului de dezalcalinizare la temperatura mai înaltă comparativ cu analogul proxim și a intensificării procesului de dezalcalinizare a sticlei cu reagenți gazoși în campul magnetic. Un alt avantaj al procedeeului dat constă în ocuparea unui loc mai mic sub instalația pentru tratarea termomagnetică și termochimică și corespunzător prin deservirea liniei tehnologice în condiții mai favorabile.

Tabel

- 10 Influența tratării termomagnetice și termochimice cu reagenți gazoși a buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 dm<sup>3</sup> asupra proprietăților lor

Nr. d/o	Regim de tratare	RPIH, MPa	Stabilitatea la apă, mg Na <sub>2</sub> O	Microduri-tatea, GPa
1.	Fără tratare	1,34	0,092	4,23
2.	Tratare termomagnetică: CMC 0,25 T, temperatura 600°C	1,68	0,092	4,75
3.	Tratare termomagnetică: CMV 0,05 T, temperatura 600°C	1,47	0,092	4,43
4.	Tratare termomagnetică: CMI 0,15 T, temperatura 600°C	1,56	0,092	4,57
5.	Tratare termochimică cu SO <sub>2</sub> : temperatura 550°C, CG 2,0 ml	1,39	0,036	4,36
6.	Tratare termochimică cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : temperatura 550°C, CG 2,0 ml	1,43	0,013	4,40
7.	Tratare termochimică cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1): temperatura 550°C, CG 2,0 ml	1,46	0,006	4,48
8.	Regimul 2, apoi regimul 5	1,78	0,023	4,90
9.	Regimul 3, apoi regimul 6	1,65	0,003	4,69
10.	Regimul 4, apoi regimul 7	1,77	0,000	4,86
11.	Tratare concomitentă la 600°C cu CMC 0,25 T și cu SO <sub>2</sub> , CG 2,0 ml	1,85	0,005	4,98
12.	Tratare concomitentă la 600°C cu CMV 0,05 T și cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CG 2,0 ml	1,74	0,000	4,73
13.	Tratare concomitentă la 600°C cu CMI 0,15 T și cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1), CG - 2,0 ml	1,87	0,000	4,94
14.	Tratare concomitentă la 600°C cu CMC 0,25 T și cu CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> și SO <sub>2</sub> (1:1), CG 2,0 ml	1,92	0,000	5,16

## MD 1543 Z 2022.01.31

5

### (56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. Шарагов В. Терромагнитная обработка промышленных стеклоизделий. Развитие технологий будущего. Монография. Одесса, Купrienko СВ, 2018, p. 44-54
2. RU 2040496 C1 1995.07.25

### (57) Revendicări:

Procedeu de tratare a produselor din sticlă, care include tratarea concomitentă a produselor din sticlă cu un câmp magnetic cu inducția de 0,05-0,25 T și cu un reagent gazos de dezalcalinizare cu un debit de 0,5-5,0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  al suprafeței sticlei, la temperatura de 500-650°C.



**ANEXA 3. Dovezi prin care se certifică participarea la simpozioane, conferințe**



**Fig. A.3.1. Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic INVENTICA, 2017 și obținerea medaliei de aur**





**Fig. A.3.2. Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic  
INVENTICA, 2018 și obținerea medaliei de aur**



**Fig. A.3.3. Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic INVENTICA, 2019 și obținerea a 2 medalii de aur**

Expoziția Internațională Specializată

**„INFOINVENT”**

Ediția a XVII-a

**DIPLOMĂ**

**MEDALIA DE ARGINT**

se acordă

Vasilii Șaragov, Galina Curicheru

pentru

Ciclul de invenții: „Procedee de tratare a produselor din sticlă”



Eugeniu RUSU,  
Președintele  
Comitetului organizatoric



Svetlana COJOCARU,  
Președintele Juriului

17-20 noiembrie 2021,  
Chișinău, Republica Moldova

**Fig. A.3.4. Participarea în cadrul saloanelor de invenții, inovații și transfer tehnologic  
INFOINVENT, 2021 și obținerea medaliei de argint**





**Fig. A.3.5. Brevet de invenție de scurtă durată obținut în cadrul proiectului instituțional de cercetare „Cercetarea compoziției, structurii și proprietăților straturilor superficiale ale sticlelor industriale și de model anorganice, tratate termochimic cu reagenți ce conțin fluorură”, AGEPI, Chișinău**



**Fig. A.3.6. Brevet de invenție de scurtă durată obținut în cadrul proiectului instituțional de cercetare „Cercetarea compoziției, structurii și proprietăților straturilor superficiale ale sticlelor industriale și de model anorganice, tratate termochimic cu reagenți ce conțin fluorură”, AGEPI, Chișinău**





Fig. A.3.7. Participarea în cadrul Conferinței științifice cu participare internațională „Tradiție și inovare în cercetarea științifică”, Republica Moldova, 2023



Fig. A.3.8. Participarea în cadrul Conferinței științifice cu participare internațională „Tradiție și inovare în cercetarea științifică”, Republica Moldova, 2017



Fig. A.3.9. Participarea în cadrul Conferinței științifice cu participare internațională „Tradiție și inovare în cercetarea științifică”, Republica Moldova, 2019



Fig. A.3.10. Participarea în cadrul Colocviului științific „Orientări actuale în cercetarea doctorală”, Republica Moldova, 2016





Fig. A.3.11. Participarea în cadrul Colocviului științific „Orientări actuale în cercetarea doctorală”, Republica Moldova, 2018



Fig. A.3.12. Participarea în cadrul Conferinței științifice internaționale „Relevanța și calitatea formării universitare: competențe pentru prezent și viitor”, Republica Moldova, 2020



# DIPLOMĂ DE GRATITUDINE

se decernează doamnei

**Dr. Galina Curecheru**

pentru contribuție remarcabilă în promovarea cercetării și dezvoltării  
în școlile din Republica Moldova, realizată în perioada  
septembrie 2022 – septembrie 2023

Prof., dr. hab. Viorel BOSTAN

Rector UTM





Septembrie 2023

Acad., Prof., dr. hab. Ion TIGHEA

Președinte AȘM





Inf Group

Fig. A.3.13. Diplomă de grațitudine „Noaptea cercetătorului”, Republica Moldova, 2023

## **DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII**

Subsemnata, Curicheru Galina, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Data



Galina CURICHERU

# CURRICULUM VITAE

## INFORMAȚII PERSONALE



Curicheru Galina

📍 Republica Moldova mun. Bălți, str. Suceava 7/19

☎ +37367568307

✉ [galina.curicheru@usarb.md](mailto:galina.curicheru@usarb.md)

Sexul Feminin | Data nașterii 18/09/1987 | Naționalitatea Moldoveancă

## EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

- 2010- 2015 Profesoară de biologie și chimie, Colegiul Tehnic Feroviar, mun. Bălți
- 2012-prezent Asistent universitar, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, str. Pușkin, 38, MD-3100, mun. Bălți, Republica Moldova.
- 2015- prezent Laborant în învățământ, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, str. Pușkin, 38, MD-3100, mun. Bălți, Republica Moldova.
- 2015-2019 Cercetător științific stagiar, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, str. Pușkin, 38, MD-3100, mun. Bălți, Republica Moldova.
- 2018- 2020 Profesoară de chimie, Liceul Teoretic „Lucian Blaga”, mun Bălți.
- 2019-pezent Profesoară de chimie, Colegiul Pedagogic „Ion Creangă”, mun. Bălți.
- 2020-2022 Profesoară de chimie, Liceul Teoretic Republican „Ion Creangă” mun Bălți.

## EDUCAȚIE ȘI FORMARE

- 2013 – prezent Studii superioare de doctorat  
Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți  
Facultatea de Științe Reale Economice și ale Mediului.  
Specialitatea: Chimie fizică
- 2010-2012 Studii superioare de master  
Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți  
Facultatea de Științe Reale Economice și ale Mediului.  
Specializarea: Didactica chimiei/ Master în Științe ale educației
- 2005-2010 Studii superioare de licență  
Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți  
Facultatea de Științe ale Naturii și Agroecologie  
Specialitatea: Biologie și chimie
- 2019 Cursuri de Formare continuă  
Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți  
Facultatea de Științe ale Naturii și Agroecologie  
Specialitatea: Educație incluzivă
- 2020 Conferirea gradului didactic II  
Specialitatea: Chimie și Biologie

## COMPETENTE PERSONALE

Limba maternă    Limba română

Alte limbi străine cunoscute	INTELEGERE		VORBIRE	SCRIERE	
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Limba engleză	B 2	B 2	B 1	B 1	B 2
Limba rusă	C 1	C 1	B 1	B 1	C 1

Competențe de comunicare

Comunicarea interpersonală profesor/elev:

- Alegerea/selectarea metodelor de comunicare adecvate unor situații diverse; modul de transmitere al informațiilor și calitatea acestora în raport cu obiectivele propuse;
  - Construirea unor situații de comunicare care să faciliteze comunicarea elev-elev;
- Comunicarea între cadre didactice:
- Utilizarea limbajului specific unor domenii conexe, în vederea colaborării cu colegii pentru realizarea interdisciplinarității;
  - Comunicarea/colaborarea cu alte cadre didactice pentru a identifica cele mai potrivite strategii în vederea eficientizării demersului didactic.

Competențe organizaționale/maneriale

- Membru Comisiei de organizare a „Concursului de cercetare la chimia elevilor din Zona de Nord a Republicii Moldova”.

## INFORMATII SUPLIMENTARE

59 de lucrări științifice publicate în reviste de specialitate, analele științifice, materialele conferințelor științifice etc.

1 proiect de cercetare științifică.

4 medalii de aur și 2 medalii de argint obținute la Saloanele Internaționale de invenții și transfer tehnologic.

2 brevete de invenție de scurtă durată.