

**PROIECTAREA OPTIMALĂ A COMPOZIȚIEI CHIMICE PENTRU FIBRE
DE STICLĂ CU BIOPERSISTENȚĂ REDUSĂ.
PARTEA a II-a. ELABORAREA MODELULUI DE PROGRAMARE OPTIMALĂ.
STUDII DE CAZ**

**OPTIMAL DESIGN OF THE CHEMICAL COMPOSITION FOR GLASS FIBERS
WITH LOW BIOPERSISTENCE
PART II. THE ELABORATION OF THE OPTIMAL PROGRAMMING MODEL.
CASE STUDIES**

DOREL RADU¹, VASILICA DIMA^{1, 2}, MIHAI EFTIMIE^{1*}

¹ Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, cod 01106, București, România

² Fundația pentru Știința și Ingineria Materialelor – Șerban Solacolu, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, cod 011061, București, România

În lucrare se prezintă un model de programare matematică aplicat la proiectarea optimă a compoziției oxidice pentru fibre de sticlă cu biopersistență redusă.

Modelul general elaborat este aplicat la două studii de caz.

În primul caz se proiectează compozițional o sticlă tip E (boro-silicatică). Rezultatul modelării indică o valoare relativ mică a indicelui cancerigenic, KI, deci o biopersistență mare.

Într-un al doilea studiu de caz, modelul optimal este aplicat unor fibre de sticlă având compoziții chimice din sistemul oxidic MgO-CaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂.

Rezultatele modelării arată că în acest sistem fibrele de sticlă au valori reduse pentru biopersistență și indice cancerigenic, KI, de circa 39, comparabile cu date de literatură.

Present paper deals with a mathematical programming model applied to the optimal design of oxide composition for glass fibres with low biopersistence.

The developed general model is applied on two case studies.

In the first case it is designed a composition for E glass type (boro-silicate glass). The result of modelling indicates a relatively low value of the carcinogenic index, KI, and therefore a high biopersistence.

In the second case study, the optimal model is applied to some glass fibres having chemical compositions in the frame of MgO-CaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂ oxide system.

The results of our modelling show that in this oxide system glass fibre with low biopersistence can be obtained and the values of the carcinogenic index around 39 are comparable with literature data.

Keywords: glass fibers, optimal design, low biopersistence

1. Introducere

Un capitol important în cadrul cercetărilor operaționale îl reprezintă metodele de optimizare, programarea matematică optimă fiind dintre cele mai utilizate pentru modelarea sistemelor. Modelele utilizate pot fi deterministe, stochastice, liniare, neliniare, parametrice etc. [1].

Modelele de programare (liniară) au avut o primă aplicabilitate în urmă cu aproape 7 decenii, la așa - numita „problemă de optimizare a transporturilor”.

Până în prezent folosirea lor s-a extins în cele mai diverse domenii, elaborându-se modele și aplicații de programare optimă în industria alimentară, farmaceutică, transporturi, chimie, econometrie, management etc.

În domeniul materialelor oxidice, utilizarea

1. Introduction

An important domain in the operational research field is represented by optimization methods, the optimal mathematical programming method being the most widely used for systems modelling. The models to be used can be deterministic, stochastic, linear, nonlinear, parametric etc. [1]. The (linear) programming models have had a first application about seven decades ago, for the so called "transport optimization problem".

Until now, their use has been extended in various fields, optimal programming models and related applications being drawn up for food and pharmaceutical industries, transportation, chemistry, econometrics, management etc.

In the field of oxide materials, the use of

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 21 402.39.96, e-mail: m.eftimie@gmail.com

metodelor de programare optimă își găsește aplicații, încă din anii 1970-1980, la proiectarea optimă a compoziției chimice a unor materiale și la calculul optim al amestecurilor de materii prime.

În România, astfel de modele matematice au fost publicate după 1970 [2,3], inclusiv o serie de aplicații în domeniul sticlei, cimentului și ceramicii [4-8].

Prin potențialul științific și tehnic ridicat, modelarea matematică rămâne până în prezent, dar și pentru un viitor orizont de timp mediu, metoda cea mai indicată pentru proiectarea optimă a materialelor oxidice – în general – și a celor vitroase – în particular [9 – 12].

În lucrare se prezintă modelul general de optimizare a compoziției oxidice pentru fibrele oxidice vitroase cu biopersistență redusă, model exemplificat cu două studii de caz.

2. Elaborarea modelului

Proiectarea optimă a compoziției chimice a unor fibre de sticlă cu biopersistență mică are la bază modelarea prin programare matematică.

Sub o formă canonică, un model de programare matematică este constituit dintr-un bloc de restricții și un altul, de funcții obiectiv (scop) care urmează a fi optimizate [13]:

$$f_k(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \geq 0, \quad k = \overline{1, p} \quad (1)$$

$$x_i \geq 0, \quad i = \overline{1, n} \quad (2)$$

$$(\text{opt}) g(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) = (\text{min/max})g \quad (3)$$

în care $x_i, i = \overline{1, n}$ reprezintă valorile independente ale sistemului analizat;

$f_k, k = \overline{1, p}$ condiționări și relații între variabilele asociate sistemului;

g - funcția obiectiv (scop), care urmează a fi optimizată.

În cazul concret al modelării optime a compoziției chimice pentru diverse tipuri de fibre de sticlă, x_i reprezintă procentele gravimetrice ale oxizilor componenți.

Aceste necunoscute trebuie determinate – dacă modelul matematic are soluții – astfel încât restricțiile tehnologice (1) și (2) să fie îndeplinite, iar funcția obiectiv să fie optimă.

În cadrul modelului matematic, în acest caz, grupul de restricții (1) se poate constitui din:

- limitări impuse unor oxizi;
- anumite relații între oxizi, care chiar dacă nu sunt liniare pot fi aduse la o formă liniară;
- proprietăți tehnologice și funcționale [14], care trebuie să prezinte valori într-un anumit interval;
- relații de bilanțuri parțiale sau globale de materiale, referitoare la diverși oxizi componenți.

optimal programming methods meets applications since 1970-1980, when designing the optimal chemical composition of some materials and the optimal calculation of the mixtures of raw materials was employed.

In Romania, such mathematical models have been published after 1970 [2,3], including a series of applications in the fields of glass, cement and ceramic [4-8].

Through the high scientific and technical potential, mathematical modelling remains until now, and for the medium term future as well, the most appropriate method for optimal design of oxide materials - in general - and for the vitreous ones - in particular [9-12].

Present paper describes the general optimization model of oxide composition for vitreous glass fibres with low biopersistence, the model being illustrated by two case studies.

2. Development of the model

The optimal design of chemical composition for some glass fibres with low biopersistence is based on modelling through mathematical programming. In a canonical form, a mathematical programming model consists of a block of restrictions and another one for the objective (goal) functions to be optimized [13]:

$$f_k(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \geq 0, \quad k = \overline{1, p} \quad (1)$$

$$x_i \geq 0, \quad i = \overline{1, n} \quad (2)$$

$$(\text{opt}) g(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) = (\text{min/max})g \quad (3)$$

where $x_i, i = \overline{1, n}$ represents the independent

values of the analyzed system $f_k, k = \overline{1, p}$ - are conditionings and relationships between the variables associated to the system;

g - represents the objective (goal) function to be optimized.

In the case of the optimal modelling of chemical composition for various types of glass fibres, x_i represents the gravimetric percentages of oxide components. These unknowns must be determined - if the mathematical model has solutions - so that the technological constraints (1) and (2) to be fulfilled and the objective function to be optimal.

In the mathematical model, for this case, the group of constrains (1) may consist of:

- limitations imposed to some oxides;
- certain relations between the oxides, which although are not linear but can be brought to a linear form;
- technological and functional properties, which must have values in a certain range [14];
- partial or global balances of materials on various component oxides. The group of relations (2) refers to the nonnegative conditions

Grupul de relații (2) se referă la condițiile de nenegativitate impuse pentru valorile fracțiilor gravimetrice ale oxizilor constituenți, x_i .

În sfârșit, relația (3) reprezintă, de obicei, proprietatea conducătoare pentru tipul de fibre de sticlă analizat. În acest caz este utilizat ca funcție scop indicele cancerigenic, KI, dar pot fi folosite și o serie de mărimi structurale sau tehnologice cu care acesta se află în corelație.

Deși proiectarea optimală a materialelor oxidice implică parcurgerea de principiu, a acelorași etape ale modelării matematice, totuși abordarea concretă poate să difere de la caz la caz. Din acest motiv se prezintă două studii de caz, cu referire la diverse tipuri de fibre vitroase.

3. Studii de caz

3.1. Calculul optimal al compoziției oxidice pentru fibre de sticlă de tip E, cu biopersistență redusă

Fibrele de sticlă de tip E sunt fabricate dintr-o sticlă alumino-boro-silicatică, lipsită practic de alcalii, fiind folosite industrial în special pentru izolații în electrotehnică.

Din punct de vedere compozițional prezintă o serie de particularități care se referă atât la tipul de oxizi prezenți în compoziția sticlei, cât și la limitele între care, în mod uzual, se încadrează procentul lor gravimetric.

În tabelul 1, pe baza datelor din literatură centralizate în lucrarea [15], se prezintă ponderea bazicității și numărul de coordinare al cationului, referitoare la tipurile de oxizi potențiali a fi utilizați la obținerea sticlelor de tip E.

Problema care se pune este ca din multitudinea de compoziții care pot fi folosite la realizarea unor sticle de tip E, să se aleagă cea mai bună compoziție care să asigure cea mai redusă biopersistență a fibrelor. Restricții suplimentare se referă la bilanțul oxizilor componenți și la ponderea bazicității, pB, care trebuie să nu se situeze valoric sub anumite limite [15,16].

Totodată, dacă pentru viscozitatea η a topiturilor de sticlă de tip E se acceptă o dependență de temperatură T de tip Fulcher – Vogel – Tammann, conform relațiilor (4) și (5), atunci trebuie îndeplinite condițiile din tabelul 1.

În tabelul 1 semnificația indicilor este:

imposed to the values of gravimetric fractions of constituent oxides, x_i . Finally, the equation (3) is, usually, the leading property for the analysed glass fibre type. In this case, the carcinogenic index KI, is used as scope function, but a series of structural or technological values can be also used and that are correlated with it.

Although the optimal design of oxide materials implies, in principle, the same stages of mathematical modelling, the actual approach may differ from case to case. From this reason, we present two case studies regarding various types of vitreous fibres.

3. Case studies

3.1. Optimal calculation of oxide composition for E glass fibres with low biopersistence

The E glass fibres are made practically from alkali-free alumino-boro-silicate glass, being used especially for insulation in electrical engineering. In terms of composition it presents a number of features relating both to the type of oxides present in glass composition and the limits within, typically, their gravimetric percentage vary.

Table 1 presents, based on literature data [15], the basicity amount and the cation coordination number of some potential oxides to be used for E glass fibres manufacturing.

The question is that, from the many potential compositions that can be used to obtain E glasses, it must be chosen the composition able to ensure the lowest biopersistence of the fibres. The additional restrictions refer on the balance of component oxides and the basicity amount, pB that must not exceed certain limits [15, 16].

Also, if for the E glass type melts viscosity, η , it is acceptable a temperature dependence obeying Fulcher – Vogel – Tammann equations (4) and (5), then the conditions from table 1 should be fulfilled.

The significance of indices in Table 1 is :

i – the (sub)group number of for the X^{i+} cation,

j = 1 for the cation placed in a main (sub)group and, j = 2 for the cations from the secondary (sub)groups; k – the rank (position) of the X^k cation in the (sub)group.

Tabelul 1

Compoziții oxidice potențiale pentru sticlă de tip E / Potential oxide components for the E glass type

Oxid Oxide	X_{ijk} % grav / %wt	Domeniul propus Potential range % grav. / %wt	pB oxidului pB of oxide %	Număr de coordinare Coordination number NC
Na ₂ O	X_{113}	0 – 1.5	89.0	6
K ₂ O	X_{114}	0 – 1.5	94.2	9
MgO	X_{212}	0 – 6.0	81.5	6
CaO	X_{213}	16.0 – 25.0	88.4	8
B ₂ O ₃	X_{311}	6.0 – 13.0	54.3	4
Al ₂ O ₃	X_{312}	12.0 – 16.0	61.6	4
SiO ₂	X_{412}	52.0 – 56.0	49.5	4

i – numărul (sub)grupe pentru cationul X^{i+} ;
 $j = 1$ pentru cationul plasat într-o (sub)grupă principală și $j=2$ pentru cationii din (sub)grupe secundare; k – rangul (poziția) cationului X^{i+} în (sub)grupă.

N.B. S-a preferat distincția de tip clasic – subgrupa A, principală / subgrupa B, secundară pentru aceeași grupă, în raport cu notarea recomandată de International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC, din 1986, când grupele/subgrupele sunt numerotate în continuare cu numere de la 1 la 18, conform poziționării lor în tabelul periodic. S-a considerat că notația propusă de IUPAC are mai puțină relevanță în identificarea cationului, în raport cu notația (clasică) utilizată. În plus, nici notația nu se simplifică pentru un număr important de cationi prezenți în oxizi.

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (4)$$

$$T_0 + \frac{B \lg e}{\lg \eta_m - \lg A} < T_t < T_0 + \frac{B \lg e}{\lg \eta_M - \lg A} \quad (5)$$

în care A , B și T_0 sunt coeficienți dependenți de compoziția oxidică [9,14,15,17,18]; T_t – temperatura topiturii la care are loc tragerea fibrelor de sticlă, care depinde de tipul fibrelor trase și de particularitățile tehnologice asociate procedurii de tragere; η_m și η_M – valorile minimă, respectiv maximă a viscozității topiturii în timpul tragerii în fibre a topiturii [9, 14, 15].

În acest caz, funcția scop o reprezintă indicele cancerigenic KI, care se explicitează în funcție de compoziția oxidică a sticlei și urmează a fi optimizat, respectiv, valoarea lui trebuie să fie maximă (cât mai mare) [14].

Totodată, din o serie de experimentări preliminare efectuate de unul dintre autori [14-16] a rezultat că pentru ponderea bazicității valoarea de 60% reprezintă un prag în raport cu care valorile de biopersistență se modifică mai important.

Modelul matematic al problemei de proiectare optimală a compoziției sticlei de tip E pentru fibre având o biopersistență minimă se scrie sub forma:

$$\begin{aligned} 0 < x_{113} < 1 \\ 0 < x_{114} < 1 \\ x_{113} + x_{114} = A \\ 0,0 \leq x_{212} \leq 6,0 \\ 16,0 \leq x_{213} \leq 25,0 \\ 6,0 \leq x_{311} \leq 13,0 \\ 12,0 \leq x_{312} \leq 16,0 \\ 52,0 \leq x_{412} \leq 56,0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^4 x_{ijk} = 100$$

$$pB = \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^4 pB_{i1k} \cdot \frac{x_{i1k}}{100} \quad (> \text{ sau } <) 60$$

$$(\text{optim})y = (\max)KI = (\max) \left(\sum_{i=1}^2 \sum_{k=2}^4 x_{i1k} + x_{311} - 2x_{312} \right)$$

N.B. It was preferred the classic notation – subgroup A, main / subgroup B, secondary for the same group, towards the recommendation of International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC (1986), where the groups / subgroups are numbered with numbers from 1 to 18 according to their position in the periodic table. It was considered that the notation proposed by the IUPAC has less relevance in identifying the cation. In addition, the notation is not simplified for a large number of cations present in the oxides.

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (4)$$

$$T_0 + \frac{B \lg e}{\lg \eta_m - \lg A} < T_t < T_0 + \frac{B \lg e}{\lg \eta_M - \lg A} \quad (5)$$

where A , B and T_0 are coefficients depending on the oxide composition [9,14,15,17,18]; T_t – temperature of the melt when drawing the glass fibres, and which depends on the type of drawn fibres and the technological features associated with the process of drawing, as well; η_m and η_M – minimum and maximum melt viscosity values, during fibres drawing [9,14,15].

In this case, the objective function is the carcinogenic index, KI, which is a function of the glass oxide composition, further to be optimized, i.e., its value should be the highest possible (maximum of objective function) [14].

However, from a series of preliminary experiments carried out by one of authors [14-16], it results that a basicity amount value of 60% represents a threshold for which the biopersistence changes in a more significant way.

Thus, the mathematical model of the optimal design problem for the E type glass fibres composition with a low biopersistence can be written as:

$$\begin{aligned} 0 < x_{113} < 1 \\ 0 < x_{114} < 1 \\ x_{113} + x_{114} = A \\ 0.0 \leq x_{212} \leq 6.0 \\ 16.0 \leq x_{213} \leq 25.0 \\ 6.0 \leq x_{311} \leq 13.0 \\ 12.0 \leq x_{312} \leq 16.0 \\ 52.0 \leq x_{412} \leq 56.0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^4 x_{ijk} = 100$$

$$pB = \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^4 pB_{i1k} \cdot \frac{x_{i1k}}{100} \quad (> \text{ or } <) 60$$

$$(\text{optimum})y = (\max)KI = (\max) \left(\sum_{i=1}^2 \sum_{k=2}^4 x_{i1k} + x_{311} - 2x_{312} \right)$$

The solving of mathematical model (6) was performed on a computer using specialized mathematical software. The results obtained in four different V_{nm} variants are presented in Table 2.

Rezolvarea modelului matematic (6) s-a efectuat pe computer utilizând un program matematic specializat.

Rezultatele obținute în patru variante V_{nm} de lucru sunt prezentate în tabelul 2.

Analysis of the results presented in Table 2 shows that:

- for all the four variants tested, the optimal design models have led to optimal solutions for the oxide composition of E glasses;

Tabelul 2

Rezultate ale modelării compoziției oxidice pentru sticla de tip E / Results of the modelling of the E glass oxide composition

Model variantă V_{nm} Model variant V_{nm}	$pB > 60$ (n=1)		$pB < 60$ (n=2)	
	A = 0.5(m=1)	A = 1.5 (m=2)	A = 0.5(m=1)	A = 1.5 (m=2)
Compoziție oxidică, Oxide composition, % grav./% wt.				
Na_2O+K_2O	0.5	1.5	0.5	1.5
MgO	5.7	2.5	5.6	4.3
CaO	21.9	24.7	16.0	16.0
B_2O_3	7.9	7.3	13.0	13.0
Al_2O_3	12.0	12.0	12.0	12.0
SiO_2	52.0	52.0	52.9	53.2
pB, %	62.08	62.5	59.8	59.8
KI	12	12	11.1	10.8

Analiza rezultatelor prezentate în tabelul 2 atestă că:

- în toate cele patru variante testate, modelele de proiectare optimă au condus la soluții optime pentru compoziția oxidică a sticlelor de tip E;

- în variantele V_{11} și V_{12} , compoziția chimică a sticlelor determină valori ceva mai ridicate pentru pB decât în variantele V_{21} și V_{22} ; după cum este de așteptat acest lucru motivează valorile mai mari ale lui KI pentru sticlele V_{11} și V_{12} ;

- în toate variantele valorile pentru coeficientul KI sunt relativ scăzute, ceea ce reflectă o biopersistență ridicată a fibrelor de sticlă de tip E.

Acest rezultat negativ este obiectiv, fiind motivat de procentul relativ ridicat de Al_2O_3 în compoziția sticlelor de tip E. De altfel, coeficientul KI se poate scrie succesiv astfel:

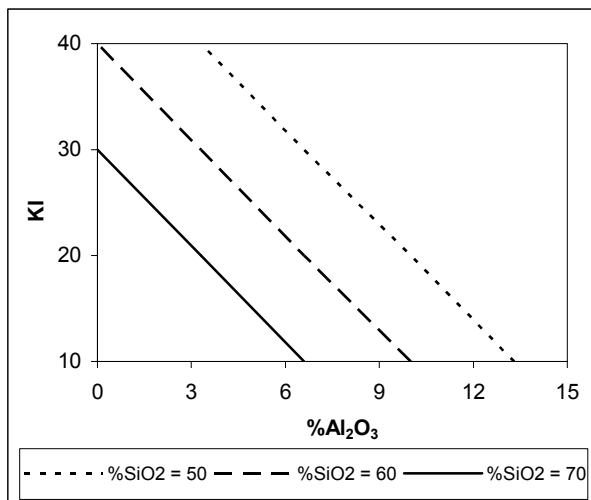


Fig. 1 - $\%Al_2O_3$ (grav.) admisibile în compoziția oxidică a sticlei silicatică, în funcție de conținutul de SiO_2 și de valorile indicelui KI / $\% Al_2O_3$ (wt.) admissible in silicate glass oxide composition, depending on the content of SiO_2 and values of KI index.

- for the variants V_{11} and V_{12} , the chemical composition of glasses determines higher values for pB than V_{21} and V_{22} variants; as expected this motivates higher values of KI for glasses V_{11} and V_{12} ;

- in all variants the values for the KI index are relatively low, reflecting a high biopersistence for the E glass type fibres.

This negative result is objective, being motivated by the relative high proportion of Al_2O_3 in the composition of E type glasses. Besides, the KI coefficient can be written successively as follows:

$$KI = \Sigma \% \text{ alkali oxides} + \Sigma \% \text{ alkali-earth oxides} + \% B_2O_3 - 2\% Al_2O_3 = 100 - \% SiO_2 - 3\% Al_2O_3 - \Sigma \% \text{ other oxides} (F_2O_3, TiO_2, ZrO_2) \quad (7)$$

If considered, as a first approximation, that other oxides can be neglected, then the KI factor is given by the relationship:

$$KI = 100 - \% SiO_2 - 3\% Al_2O_3 \quad (8)$$

From equation (8) and Figure 1 it results that for values above 10% Al_2O_3 , in order to obtain values of 30 - 40 for KI, the SiO_2 content must be greater than 60% or even 70%. In this case, the glass melts are very viscous, the melting and drawing of the fibres glass being performed with high technological difficulties.

3.2. Optimal calculation of oxide composition of glass fibres with low biopersistence belonging to $MgO - CaO - SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ system

To obtain fibres with low biopersistence and without technological challenges, oxide systems with low content of Al_2O_3 are analyzed. Such a system, based on MgO, CaO, SrO, Al_2O_3 and SiO_2 was used for the synthesis of 37 glasses [19].

In Table 3 the compositional limits for the

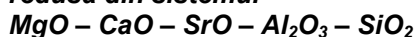
$$KI = \Sigma\% \text{oxizi alcalini} + \Sigma\% \text{oxizi alcalino-teroși} + \%B_2O_3 - 2\% Al_2O_3 = 100 - \% SiO_2 - 3\% Al_2O_3 - \Sigma\% \text{alți oxizi (F}_2O_3, TiO_2, ZrO_2) \quad (7)$$

Dacă se consideră într-o primă aproximație că alți oxizi pot fi considerați neglijabili, atunci factorul KI se explicitează cu relația:

$$KI = 100 - \%SiO_2 - 3\%Al_2O_3 \quad (8)$$

Din relația (8) și figura 1 rezultă că la valori mai mari de 10% Al_2O_3 , pentru a se obține valori de 30 – 40 ale KI, $\%SiO_2$ trebuie să fie mai mare de 60 sau chiar 70%. În acest caz topiturile de sticlă sunt foarte vâscoase, topirea și tragerea firelor de sticlă realizându-se cu mari dificultăți tehnologice.

3.2. Calculul optim al compoziției oxidice pentru fibre de sticlă cu biopersistență redusă din sistemul



Pentru a obține fibre cu biopersistență redusă și fără dificultăți tehnologice se analizează sisteme oxidice cu conținut redus de Al_2O_3 .

Un astfel de sistem, având la bază MgO, CaO, SrO, Al_2O_3 și SiO_2 a fost utilizat la sinteza unui număr de 37 de sticle [19].

În tabelul 3 se indică limitele compoziționale pentru cei 5 oxizi considerați.

five oxides considered are presented.

Also, for the corresponding glass fibres there were measured the dissolution rate in physiological solution, according to the protocol given in [19, 20]. In [19] it was also tested the degree of correlation between the dissolution rate of fibres and some chemical and steric parameters of the structure of the investigated glasses.

Against initial expectations, the glass basicity, estimated through basicity amount, pB, seems not to be essentially influenced by the dissolution rate and parameters like the free energy ΔG^0 , the number of nonbridging oxygen atoms per Si atom (NBO), average radius of the alkaline atoms (r_{av}), for the fibres obtained from the 37 glass compositions, as revealed in Figures 2-5.

A higher correlation degree ($R^2 = 0.88$) was recorded for the relation KI - pB (Figure 6) which can be described by the equation:

$$KI = 1.9 \times pB - 83 \quad (9)$$

These results show that the dissolution rate of glass fibres (in given conditions) and carcinogenic index, KI, depends on more factors, other than basicity.

In addition, from figures 2 to 6 it results that the glasses having higher values for NBO index (over 0.85), r_{avg} (over $0.85 \cdot 10^{-12} m$), present

Tabelul 3

Masa moleculară M, limitele de variație a_{ijk} și b_{ijk} pentru oxizii din modelul matematic (12) și raza r a cationilor alcalino – teroși
The molecular mass M, a_{ijk} and b_{ijk} limits of variation range for the oxides tested in the mathematical model (12) and radius r of alkali-earth oxides

	M . 10 ³ kg	X _{ijk}	a _{ijk}	b _{ijk}	r · 10 ⁻¹² m
MgO	40.3	X ₂₁₂	0.9	25.6	66
CaO	56	X ₂₁₃	0.3	34	99
SrO	103.6	X ₂₁₄	0.0	12.1	112
Al ₂ O ₃	102	X ₃₁₂	0.1	1.7	-
SiO ₂	60	X ₄₁₂	61.1	77.3	-

Totodată, pentru fibre din aceste compoziții de sticle s-au măsurat viteza de dizolvare în soluție fiziologică, conform metodologiei rezultate din [19, 20]. De asemenea, în lucrarea [19] se testează gradul de corelare între viteza de dizolvare a fibrelor și o serie de indici chimici și sterici ai structurii sticlelor cercetate.

Contrar așteptărilor inițiale bazicitatea sticlei, evaluată prin ponderea bazicității, pB, pare a nu fi influențată esențial de viteza de dizolvare și parametri precum energia liberă, ΔG^0 , numărul de oxigeni nepunțați per atom de Si, NBO, raza medie a atomilor alcalino-teroși, r_{av} , pentru fibrele obținute din cele 37 compoziții de sticlă, după cum se relevă din figurile 2 – 5.

Un grad de corelare mai mare ($R^2 = 0.88$) s-a înregistrat pentru corelația KI - pB (figura 6) care poate fi descrisă de ecuația:

$$KI = 1,9 \times pB - 83 \quad (9)$$

Aceste rezultate arată că viteza de dizolvare a fibrelor de sticlă (în condițiile date) și indicele.

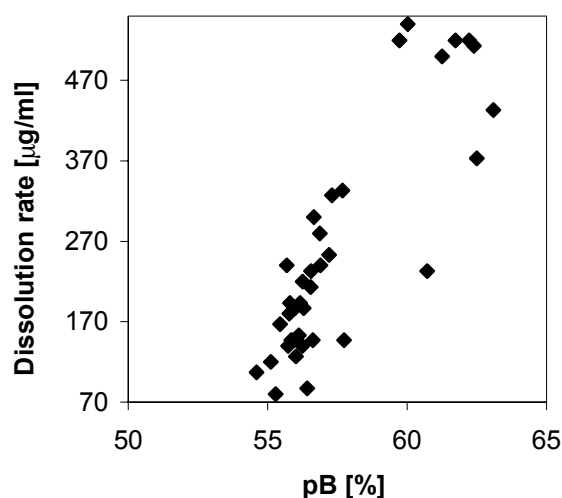


Fig. 2 - Corelarea vitezei de dizolvare a fibrelor de sticlă din sistemul oxidic analizat cu ponderea bazicității lor
Correlation of dissolution rate of glass fibres from analysed oxide system with their basicity amount.

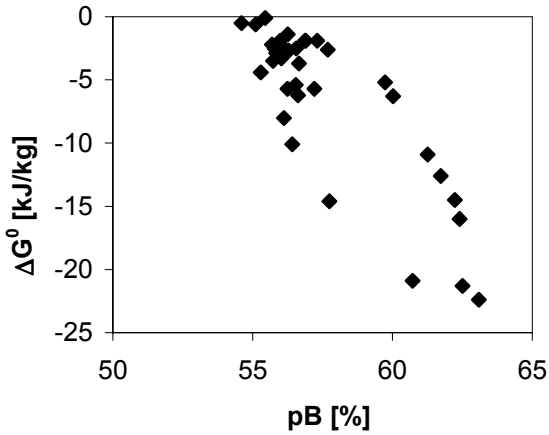


Fig. 3 - Corelarea energiei libere de dizolvare a sticlelor (ΔG^0) cu bazicitatea (pB) a fibrelor de sticlă analizate / Correlation of the dissolution free energy of glass (ΔG^0) with basicity of studied glass fibres, pB.

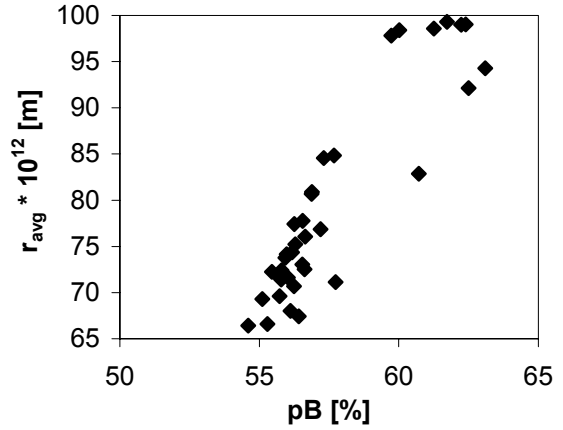


Fig. 5 - Corelarea razei medii a ionilor alcalino-teroși cu bazicitatea fibrelor de sticlă analizate / Correlation of average radius of the alkali earth ions with basicity of the studied glass fibres, pB.

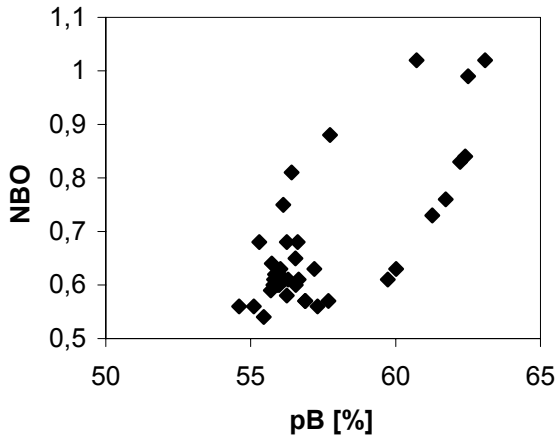


Fig. 4 - Corelarea numărului mediu de oxigeni nepunțați cu bazicitatea fibrelor de sticlă analizate / Correlation of the average number of nonbridging oxygen atoms with basicity of studied glass fibres.

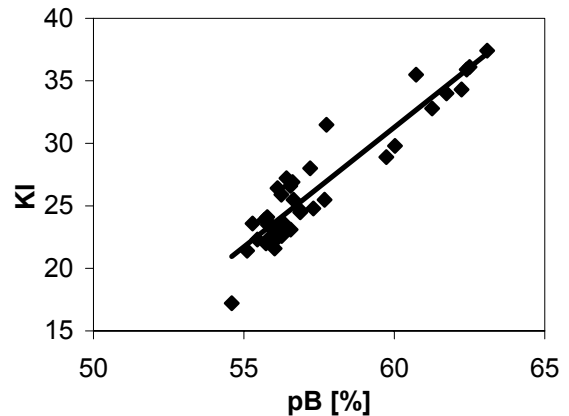


Fig. 6 - Corelarea factorului KI cu bazicitatea fibrelor de sticlă analizate / Correlation of KI index with basicity of the studied glass fibres, pB.

cancerigenic, KI depind de mai mulți factori în afară de bazicitate

În plus din figurile 2-6 reiese că sticlele care prezintă valori mai ridicate pentru indicele NBO (peste 0,85), r_{avg} (peste $0,85 \cdot 10^{-12}$ m), determinând o dizolvare a fibrelor mai accentuată, iar pB trebuie să fie mai mare de 59 – 60%.

Același rezultat se regăsește și pentru viteza de dizolvare, valori peste $330 \mu\text{g/ml}$, care implică și o biopersistență redusă a fibrelor, se înregistrează printr-un pB > 59 – 60%.

Ținând cont de datele prezentate în tabelul 3 și de figurile 1–6 s-a elaborat modelul de proiectare optimă a compoziției oxidice pentru fibrele de sticlă cu biopersistență redusă din sistemul MgO – CaO – SrO – Al₂O₃ – SiO₂:

$$0,9 < x_{212} < 25,6$$

$$0,3 < x_{213} < 34$$

a more pronounced dissolution of the fibres, pB being greater than 59-60%.

The same result can be found for the dissolution rate too, values over $330 \mu\text{g/ml}$, and that implies a low biopersistence of fibres, being recorded for pB > (59 – 60)%. Taking into account the data presented in Table 3 and Figures 1 to 6, it was developed the optimal design model for oxide composition of glass fibres with low biopersistence from the MgO – CaO – SrO – Al₂O₃ – SiO₂ system:

$$0.9 < x_{212} < 25.6$$

$$0.3 < x_{213} < 34$$

$$0 < x_{214} < 12.1$$

$$0.1 < x_{312} < 1.7$$

$$61.1 < x_{412} < 773$$
(10)

$$0 < x_{214} < 12,1 \quad (10)$$

$$0,1 < x_{312} < 1,7$$

$$61,1 < x_{412} < 773$$

$$r_{av} = \frac{\frac{x_{212} \cdot 66}{40,3} + \frac{x_{213} \cdot 99}{56} + \frac{x_{214} \cdot 112}{103,6}}{\frac{x_{212}}{40,3} + \frac{x_{213}}{56} + \frac{x_{214}}{103,6} + \frac{x_{312}}{102} + \frac{x_{412}}{60}} > 85 \quad (11)$$

$$pB = \sum_{i=1}^4 \sum_{k=2}^4 pB_{i1k} \cdot x_{i1k} / 100 > 59 \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{k=2}^4 x_{i1k} = 100 \quad (13)$$

$$\text{opt) } y = \max (x_{212} + x_{213} + x_{214} - 2x_{312}) \quad (14)$$

$$r_{av} = \frac{\frac{x_{212} \cdot 66}{40,3} + \frac{x_{213} \cdot 99}{56} + \frac{x_{214} \cdot 112}{103,6}}{\frac{x_{212}}{40,3} + \frac{x_{213}}{56} + \frac{x_{214}}{103,6} + \frac{x_{312}}{102} + \frac{x_{412}}{60}} > 85 \quad (11)$$

$$pB = \sum_{i=1}^4 \sum_{k=2}^4 pB_{i1k} \cdot x_{i1k} / 100 > 59 \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{k=2}^4 x_{i1k} = 100 \quad (13)$$

$$\text{opt) } y = \max (x_{212} + x_{213} + x_{214} - 2x_{312}) \quad (14)$$

Rezolvând modelul de programare optimală s-a obținut soluția: %MgO = 9,27; %CaO = 27,11, % SrO=2,41; %Al₂O₃=0,1, %SiO₂=61,1, pB=64,2%, KI = 38,6.

De remarcat că valoarea maximă a factorului KI pentru cele 37 sticle sintetizate [19] este 36,1 sub aceea determinată prin modelul de optimizare.

Acest fapt demonstrează capacitatea superioară a modelului optimal de abordare a sistemelor reprezentând diverse materiale oxidice.

De la caz la caz modelele pot fi completate cu restricții suplimentare obținute prin explorarea statistică [21] a unor baze de date disponibile [22].

Trebuie precizat că modificarea structurii modelului de programare optimală poate conduce la rezultate finale diferite pentru compoziția oxidică, bazicitatea și biopersistența fibrelor de sticlă.

4. Concluzii

În lucrare se prezintă două modele matematice pentru calculul optimal al compoziției oxidice pentru fibrele cu biopersistență redusă.

Analiza vizează un domeniu compozițional specific sticlelor de tip E și sistemului oxidic MgO – CaO – SrO – Al₂O₃ – SiO₂.

Ca mărime de performanță asociată biopersistenței s-a utilizat indicele cancerigenic KI.

Rezultatele modelării au arătat că pentru sticlele de tip E indicele KI nu are valori convenabile.

În schimb, în al doilea caz se pot obține valori aproape de 40, comparabile cu rezultate asemănătoare raportate în literatură.

REFERENCES

1. A. Kaufmann, Methodes and models of operational research, vol. I and II (translation from French), Bucharest, Scientific Publishing House, 1967.
2. D. Radu, and C. Spurcaci, Considerations on the possibilities of optimizing the technological process of glass manufacturing, Building Materials (in Romanian), 1973, 3 (2).

By solving the optimal programming model it was obtained the solution:

%MgO = 9.27; %CaO = 27.11, % SrO=2.41; %Al₂O₃=0.1, %SiO₂=61.1, pB=64.2%, KI = 38.6.

It is to be noted that the maximum value of KI factor for the 37 synthesized glasses [19] is 36.1, which is below to the one determined by the optimization model.

This fact proves the superior ability of the optimal approach model for systems representing various oxide materials.

From case to case the models can be completed with additional restrictions and constrains obtained through statistical search [21] of some available databases [22].

It must be specified that modifying of the optimal programming model can lead to different final results for the oxide composition, basicity and biopersistence of the glass fibres.

4. Conclusions

Present paper deals with two mathematical models to compute the optimal oxide composition for fibres with low biopersistence.

The analysis aims at a compositional area specific to E-type glasses and the oxide system MgO – CaO – SrO – Al₂O₃ – SiO₂.

As performance criterion associated to biopersistence was used the carcinogenic index, KI.

The modelling results showed that in the first case of E-type glasses the KI index does not present convenient values.

In exchange, in the second case, for MgO – CaO – SrO – Al₂O₃ – SiO₂ system one can obtain values for the KI index around 40, comparable with results reported in the literature.

3. D. Radu, Applications of modern mathematical methods to optimize the process of obtaining the mixture of raw materials and cement composition, Building Materials (in Romanian), 1974, 4 (4), 173.

4. M. Lupescu, D. Radu, and C. Spurcaci, Mathematical multiple regression method applied to glass tableware manufacturing, *Soft Industry* (in Romanian), 1981, **11** (2).
5. D. Radu, and A. Toader, Optimal design of the chemical composition of some clinkers, *Building Materials* (in Romanian), 1996, **26** (2), 101.
6. D. Radu, Optimal design of oxide composition of ceramic products, *Building Materials* (in Romanian), 1993, **23** (3), 220.
7. D. Radu, and M. Lupescu, The optimum desing of coatings on steel substrate, *Proceedings of the 4th Conference of The European Ceramic Society*, Riccioni, Italy, 1995, **4**, 1135.
8. M. Jafari, P.F. Messer, D. Radu, and A. Volceanov, *Designing glazes for the sintering only approach to glazing*, *Proceedings of the 4th Conference of The European Ceramic Society*, Riccioni, Italy, 1995, **9**, 2243.
9. D. Zhang, E. Vedel, L. Hupa, H.T. Aro, and M. Hupa. - Predicting physical and chemical properties of bioactive glasses from chemical composition. Part 3: In vitro reactivity, *Glass Technol: Eur. J. Glass Sci. Tehnol.*, **50**(1), 2009, 1.
10. Z. Ghizdăveț, and D. Radu, Mathematical modeling methods applied in cement industry (in Romanian), *MATRIXROM*, Bucharest, 2008
11. D. Radu, and C. Mazilu, Acido - basicity of oxide vitreous systems (in Romanian), *MATRIXROM*, București, 2009.
12. D. Zhang, E. Vedel, L. Hupa, H.T. Aro, and M. Hupa. - Predicting physical and chemical properties of bioactive glasses from chemical composition. Part 4: Tailoring compositions with desired properties, *Glass Technol: Eur. J. Glass Sci. Tehnol.*, 2009, **50**(1), 2009.
13. G. Mihoc, and I. Nădejde, *Mathematical programming*, Bucharest, Scientific Publishing House, 1966
14. D. Radu, V. Dima, and M. Eftimie, Optimal design of the chemical composition for glass fibers with low biopersistence, *Romanian Journal of Materials*, 2010, **40** (3), 258.
15. D. Radu, and V. Dima, Oxide matrices reinforced with vitreous fibers (in Romanian), *MATRIXROM*, Bucharest, 2002
16. P. Baltă, and V. Dima, The biopersistence of the glass fibres, *Romanian Journal of Materials*, 2004, **34** (1), 15.
17. Vedel E., Arstila H., Ylanen H., Hupa L., Hupa M., Predicting physical and chemical properties of bioactive glasses from chemical composition, Part 1: Viscosity characteristics, *Glass Sci. Technol. A.*, 2008, **49** (6), 251.
18. P. Hrma, B.M. Arrigoni, and M.J. Schweiger, Viscosity of many – component glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 2009, 335, 891.
19. M. Ohsawa, and Y. Misu, Evaluation of chemical indexes to predict the dissolution rate of amorphous silicate fibers in a physiological salt solution *Glass Sci. Technol.* 2003, **76**(6).
20. M. Nakayama, N. Kobayashi, and A. Sasaki, Chemical fluid soluble amorphous inorganic fibers, *Jpn. Pat. Publ. no. P2000 – 220037a*, 2000 .
21. A. Fluegel, Statistical regression modelling of glass properties – a tutorial, *Glass Technology Eur.J.Sci.Tech.A*, 2009, **50** (1), 25.
22. xxx, *SciGlass 6.5. Database and Information System*, 2005, <http://www.sciglass.info>

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



Glass Connections - Toronto 2011- May 3, 2011

Glass Connections Toronto 2011 is a one-day session that will present the latest technologies for the glass and metal industry used to improve the productivity of glazing building envelopes.

Glass Connections Toronto 2011 is a highly focused educational and networking event for glaziers, architects, engineers, designers, spec writers, commercial construction contractors and building owners. Seminars will cover a wide range of industry specific topics including photovoltaic technology for the glass industry, heat treatment of glass, insulating glass and manufacturing, training and retaining young glazing apprentices and Building Code Energy Efficiencies.

In addition, the conference will host a Table Top Trade Show to give manufacturers and suppliers the opportunity to showcase their products, services and upcoming technologies.

Contact: <http://www.canadianglassassociation.com/conference.shtml>
