

Termická stabilita lítnokremičitých skiel s prídavkom oxidu vanadičného

Thermal Stability of Lithiumsilicate Glasses with Addition of Vanadium Oxide

Ing. Katarína Moricová, PhD.¹; prof. Ing. Eugen Jóna, DrSc.¹; Ing. Jozef Kraxner, PhD.²; Ing. Jana Pagáčová, PhD.¹

¹ Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

² Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 2, 911 50 Trenčín, Slovenská republika

Práca sa zaoberá vplyvom prídavku oxidu vanadičného do lítnokremičitých skiel na ich termickú stabilitu. Pripravili sa sklá so zložením $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0; 0,05 \text{ a } 0,1$). Termické vlastnosti pripravených sústav sa študovali pomocou diferenčnej skenovacej kalorimetrie a štruktúrne vlastnosti pomocou infračervenej spektroskopie. Z DSC záznamov sa odčítali charakteristické teploty T_x – teplota začiatku kryštalizácie (onsetu). Na posúdenie termickej stability sa použilo kritérium založené na dĺžke indukčnej periódy. Na základe charakteristických teplôt a dĺžky indukčnej periódy môžeme konštatovať, že termicky najstabilnejšia je základná sústava bez prídavku V_2O_5 . V infračervených spektrách pripravených skiel možno sledovať pokles intenzity niektorých charakteristických absorpčných pásov s prídavkom oxidu vanadičného.

Kľúčové slová: termická stabilita; sklo; DSC; indukčná perióda

Glass and glass-ceramics have attracted much attention because of their unique properties, such as excellent chemical durability, amazing optical transparency, and excellent electrical properties. Therefore, it is very important to evaluate the thermal stability of glasses against crystallization. Many authors based the evaluation of glasses stability employing the characteristic temperatures of DTA or DSC curves, crystallization activation energy or crystallization rate constant. Unfortunately, these stability criteria are not fixed physical parameters, since they mostly depend on the heating rate and temperature. The end of induction period is determined as a sudden increase in the rate of the process under study, i.e. it is determined as the onset time for isothermal measurements or the onset temperature for measurements with linear heating. At the end of the induction period, also a sudden change in material characteristic mostly takes place so that the length of induction period is often considered a relative measure of material stability. It is discussed that the end of the induction period of crystallization should correspond to the moment where the crystallization nuclei have already been formed and the intense growth of crystals starts, i.e. the end induction period corresponds to completion of the nucleation stage of crystallization. A criterion based on the length of the induction period of crystallization was used to evaluate the thermal stability of glasses. Three glasses with the composition of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{V}_2\text{O}_5$ were prepared and the validity of criterion was tested by applying it to these glasses. Thermal stability of glasses decreases with the content of V_2O_5 . The exothermic DSC peaks having the maximum at about 500 – 600 °C arise due to the crystallization process, which is related to the transformation of crystalline phase of lithium metasilicate and/or lithium disilicate as dominant components. The endothermic peaks having the maximum at about 1000 – 1100 °C arise due to the melting.

Key words: thermal stability; glass; DSC; induction period

Údaje o termických vlastnostiach patria k základným informáciám o správaní najrôznejších materiálov, najmä ak v nich prebiehajú fázové premeny. Znalosť termických vlastností skiel je dôležitá hlavne pri riešení technologických problémov výroby, pri tepelno-technických výpočtoch, pri štúdiu závislosti štruktúrnych vlastností od teploty, pri vlastnom využití výrobku zo skla a sklokeramických materiálov. Sklokeramické materiály nachádzajú v súčasnosti široké uplatnenie v mnohých odvetviach a majú široké priemyselné a praktické

využitie. Medzi najbežnejšie typy skiel patria oxidové sklá a z nich podľa prevažujúcej zložky kremičité a boritokremičité. Lítnokremičité sklá s prídavkom rôznych oxidov sú vhodné ako modelový systém, pretože vykazujú objemovú kryštalizáciu stabilných polymorfnych kryštálov, ktoré sú rozmanité v tvare a veľkosti [1 – 4]. Na posúdenie termickej stability pripravených skiel voči kryštalizácii používajú niektorí autori [5] hodnoty charakteristických teplôt získaných metódami termickej analýzy alebo rôzne kritéria vypočítané

z týchto teplôt. Ako kritérium na zistenie termickej stability sa využíva aj dĺžka indukčnej periódy [6 – 10].

Experiment

Príprava skiel

Na prípravu skiel sa použil uhličitan lítový (Li_2CO_3), sklársky piesok (SiO_2) a oxid vanadičný (V_2O_5). Vypočítané množstvá surovín sa tavili v platinovom tegliku pri 1 400 °C za občasného miešania 4 hodiny. Potom sa tavenina vyliala do kadičky s destilovanou vodou, aby sa zabránilo kryštalizácii. Pripravili sa tri sklá so zložením $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{V}_2\text{O}_5$ a $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,1\text{V}_2\text{O}_5$. Vzorky sa rozdrvili v oceľovom mažiari. Získaná drvina sa presitovala na frakciu 0,10 – 0,16 mm, premyla acetónom a sušila v sušiarňi 1 hodinu pri teplote 65 °C. Na meranie termických vlastností sa použili práškové vzorky s veľkosťou zrn 0,1 až 0,16 mm. Práškové vzorky s veľkosťou zrn pod 0,045 mm sa sledovali pomocou IČ spektroskopie.

Metódy sledovania vlastností

Termické vlastnosti rozdrvených vzoriek sa merali na prístroji TGA/DSC 2 STAR^e System METTLER TOLEDO. Pred meraním DSC kriviek sa prístroj kalibroval na indium. Do keramických teglikov sa navážilo cca 20 mg vzorky a meralo sa rýchlosťou ohrevu 10, 15, 20 a 25 °C·min⁻¹. Štruktúrne vlastnosti boli merané pri teplote laboratória ATR technikou na spektrometri Nicolet iS50 FT-IR s rozlíšením 4 cm⁻¹ v rozsahu 4 000 – 500 cm⁻¹.

Výsledky a diskusia

Pre pripravené sklá sa z nameraných DSC kriviek, pomocou softwaru k prístroju TGA/DSC 2 STAR^e, získali charakteristické teploty T_x – teplota začiatku kryštalizácie (onsetu) (tab. 1).

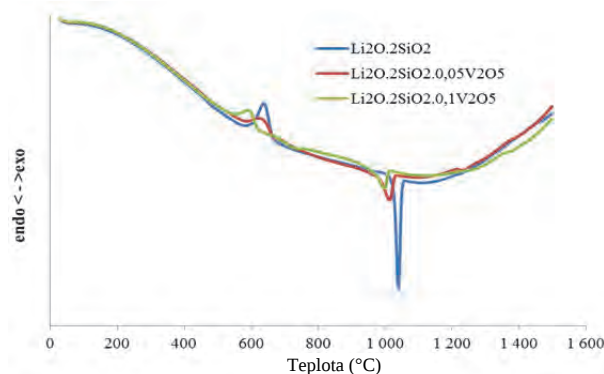
Tab. 1 Charakteristické teploty skiel

Tab. 1 Characteristic temperatures of glasses

Sklo	Rýchlosť ohrevu	T_x (°C)			
		10 (°C·min ⁻¹)	15 (°C·min ⁻¹)	20 (°C·min ⁻¹)	25 (°C·min ⁻¹)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$		600,56	610,22	623,05	622,23
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{V}_2\text{O}_5$		558,55	592,08	601,31	605,71
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,1\text{V}_2\text{O}_5$		551,21	562,8	571,71	573,63

Typické DSC krivky pre pripravené sklá sú znázornené na obr. 1. Ako vidieť v teplotnom intervale 30 – 1 500 °C dochádza pri teplote cca 600 °C ku kryštalizácii kremičitanu lítneho a dikremičitanu dilítneho. V prípade skiel s obsahom V_2O_5 vzniká pravdepodobne aj vanadičnan lítový. Charakteristické teploty s prídavkom oxidu vanadičného klesajú, t.j. termicky najstabilnejšia je sústava $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Druhý

endotermický efekt na DSC krivkách zodpovedá taveniu.



Obr. 1 DSC krivky skiel pri rýchlosti ohrevu 10 °C·min⁻¹

Fig. 1 DSC curves of glasses at the heating rate 10 °C·min⁻¹

Pomocou programu KINPAR sa získali hodnoty parametrov A a B rovnice (1) a ich hodnoty sú uvedené v tab. 2.

$$A = \frac{A}{F(\alpha_1) - F(0)} \quad (1)$$

$$B = \frac{E}{R}$$

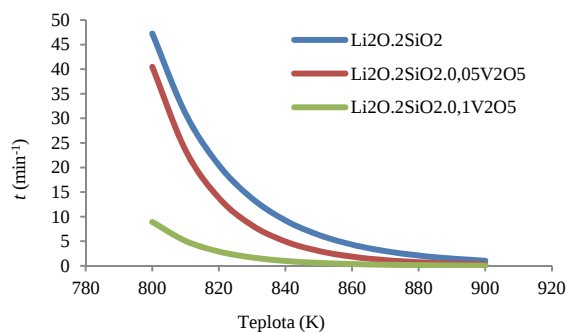
Závislosť dĺžky izotermickej indukčnej periódy pre jednotlivé sklá, vypočítanej podľa rovnice (2), je znázornená na obr. 2 a pre teplotu 820 K v tab. 2. Možno vidieť, že stabilita sklenených vzoriek voči kryštalizácii v teplotnom intervale od 520 °C do 620 °C klesá s obsahom V_2O_5 .

$$t = 1 / (A \exp [-B/T]) \quad (2)$$

Tab. 2 Hodnoty kinetických parametrov A, B a dĺžky indukčnej periódy t s odchýlkou ± 2 % pre vzorky skiel

Tab. 2 Kinetic parameters A, B and length of induction period t of glasses

Sklo	A (min)	B (K)	t_i (min ⁻¹)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$0,599 \cdot 10^{-13}$	27 440	20,5
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{V}_2\text{O}_5$	$0,2814 \cdot 10^{-17}$	35 290	13,8
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,1\text{V}_2\text{O}_5$	$0,9626 \cdot 10^{-19}$	36 780	2,1

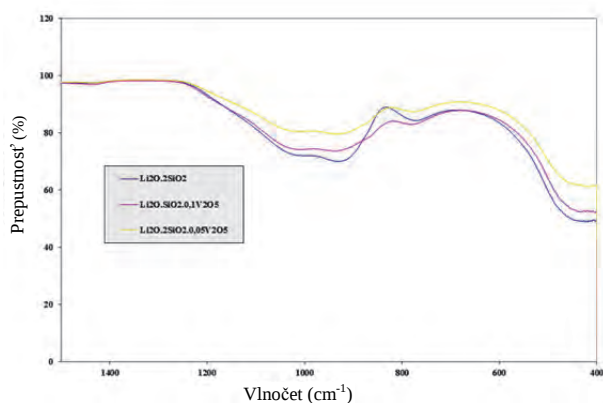


Obr. 2 Dĺžka indukčnej periódy pre vzorky skiel

Fig. 2 Length of the induction period of the samples of glasses

Termická stabilita skiel zisťovaná pomocou kritéria založeného na dĺžke indukčnej periódy súhlasí s kritériom založeným na charakteristických teplotách, tzn. so stúpajúcou teplotou začiatku kryštalizácie t_x je sklo termicky stabilnejšie.

V pripravených sklách s rôznym obsahom V_2O_5 sa študovali aj štruktúrne zmeny, ktoré sa charakterizovali pomocou IČ spektroskopie (obr. 3). Infračervené spektrá vykazujú absorpčné pásy v oblasti cca 820 cm^{-1} , ktoré zodpovedajú $\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$. Vibrácie $\nu(\text{Si-OH})$ sa nachádzajú v oblasti približne 950 cm^{-1} . Absorpčné pásy v oblasti vlnových dĺžok okolo $1\,000\text{ cm}^{-1}$ možno priradiť $\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-Si})$. Prídavok V_2O_5 spôsobuje pokles intenzity pásov charakteristických pre $\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ a $\nu(\text{Si-OH})$.



Obr. 3 Infračervené spektrá vzoriek skiel

Fig. 3 Infrared spectra of glasses

Záver

Práca bola zameraná na hodnotenie termických a štruktúrnych vlastností lítokremičitých skiel s prídavkom oxidu vanadičného. Hodnoty kritéria založeného na dĺžke indukčnej periódy a charakteristických teplotách ukazujú, že termická stabilita pripravených skiel

s prídavkom oxidu vanadičného klesá. Štruktúrne zmeny sa sledovali pomocou infračervenej spektroskopie. So zvyšovaním prídavku oxidu vanadičného do lítokremičitých skiel dochádza k poklesu intenzity niektorých pásov charakteristických pre kremičité materiály.

Pod'akovanie

Táto práca bola realizovaná s podporou projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] CHENG, K. et al. Evaluation of crystallization kinetics data of glasses by non-isothermal analysis. *Journal of Materials Science*, 36 (2001), 1043–1048.
- [2] DEUBENER, J. et al. Flow behavior of a partially crystallized lidesilicate melt. *Glass Science and Technology*, 67 (1994), 371–374.
- [3] SHELBY, J. E. et al. Phase separation and the properties of lithium calcium silicate. *Physics and Chemistry of Glasses*, 41 (2000), 56–64.
- [4] TKALCEC, E. et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of zinc-aluminosilicate glasses. *Thermochimica Acta*, 378 (2001), 135–144.
- [5] DOUPOVEC, J. et al. Crystallization of iron phosphate glasses. *Journal of Thermal Analysis*, 22 (1981), 213–219.
- [6] ŠIMON, P. et al. DSC study of oxidation induction periods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (2001), 813–820.
- [7] ŠIMON, P. Isoconversional methods. Fundamentals, meaning and application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76 (2004), 123–132.
- [8] ŠIMON, P. et al. New screening method for the determination of stability of pharmaceuticals. *International Journal of Pharmaceutics*, 270 (2004), 21–26.
- [9] ŠIMON, P. et al. Thermal properties of oxide glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2 (2008), 421–425.
- [10] MORICOVÁ, K. et al. Thermal stability of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ gels evaluated by induction period of crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (2010), 817–820.

Lehké zvýšení evropských cen oceli

Stahl Aktuell

12.09.2016

Evropské ceny oceli se nacházejí v lehkém vzestupném trendu, skrz střechnu ale krátkodobě nepůjdou, prognostikuje IKB Deutsche Industriebank. „U evropských cen oceli očekáváme v příštích 3 měsících lehké zvyšování cen, které zahrne v celém objemu i dlouhé produkty“. V srpnu se světové ceny oceli lehce snížily. V Evropě byl ale zaznamenán lehký vzestup cen u plochých výrobků: široký pás, válcovaný za tepla, zdražil o jedno procento. Dlouhé výrobky naproti tomu zaznamenaly například u válcovaného drátu pokles o 4,4 %. Armovací ocel zažila rovněž pokles – o 2,9 %. Ceny železné rudy na spotovém trhu franko China narostly uprostřed měsíce srpna o 3,5 dolaru a vyrovnaly tak ztráty měsíců květen až červenec.