

Přehledný referát

MERANIE FYZIKÁLNOCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ OXIDOVÝCH TAVENÍN

VLADIMÍR DANĚK

Ústav anorganické chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

ÚVOD

Medzi najdôležitejšie fyzikálnochemické vlastnosti silikátových tavenín patria okrem ich tavitelnosti merná hmotnosť, elektrická vodivosť, viskozita a povrchové napätie. Na základe transportných vlastností, ako sú viskozita a elektrická vodivosť možno usudzovať o štruktúre silikátových tavenín a o mechanizme pohybu častíc. Údaje o mernej hmotnosti poskytujú závažné informácie o termodynamických vlastnostiach sústav a sú potrebné aj pri spracovaní výsledkov merania iných parametrov, ako je napríklad elektrická vodivosť a povrchové napätie.

K poznaniu vlastností roztavených silikátových sústav prispeli merania elektrickej vodivosti, ktoré objasnili iónový charakter týchto tavenín. Viskozitné merania prispeli k poznaniu základných stavebných článkov silikátových tavenín. Merania mernej hmotnosti zasa umožnili stanoviť priestorové usporiadanie týchto častíc. Všetky tieto vysokoteplotné merania umožňujú vytvoriť pracovný model roztavených silikátov. Význam fyzikálnochemických parametrov roztavených silikátových sústav vyplýva aj zo skutočnosti, že celý rad anorganických silikátových konštrukčných materiálov sa vyrába pri vysokých teplotách, často v prítomnosti kvapalnej fázy, napríklad v sklárstve, pri výrobe smaltov, pri slinovacích procesoch atď.

Stanovenie fyzikálnochemických parametrov ako funkcie teploty a zloženia pre roztavené silikátové sústavy je principiálne rovnaké ako pre iné kvapaliny. Predsa však vznikajú špeciálne odlišnosti v súvislosti s vysokou teplotou pri meraní, odolnosťou materiálu a najmä v niektorých prípadoch s veľkosťou meranej fyzikálnej veličiny. Rýchly rozvoj vedy a techniky v posledných desaťročiach prispel podstatne k zdokonaleniu experimentálnych metód sledovania fyzikálnochemických parametrov, najmä pri vysokých teplotách.

Vzhľadom na povahu roztavených silikátových sústav je meranie ich fyzikálnochemických vlastností značne náročné. Vo väčšine prípadov sa pracuje v teplotnom intervale 1000—1750 °C. Pri týchto teplotách sa stretávame s problémom voľby vhodného žiaruvzdorného materiálu, ktorý by odolával účinkom taveniny a vysokej teploty. Účinok taveniny sa obvykle prejavuje pozvoľným rozpúšťaním materiálu kelímku a rýchlosť napadnutia je závislá od kinetických faktorov. Pri teplotách nad 1500 °C požadujeme obvykle len dostatočne nízku rýchlosť rozpúšťania, aby nečistoty neovplyvňovali meranú veličinu. Základnou požiadavkou pri meraní pri vysokých teplotách je správne meranie teploty. Nejednotnosť v teplotných etalónoch na jednotlivých pracoviskách a nedostatočná kalibrácia na čierne teleso pri optických metódach

má za následok nezrovnalosti vo výsledkoch merania nezávislých experimentátorov. V poslednom čase sa s úspechom rozširuje použitie optických pyrometrov, a tiež sa rozšírila možnosť aplikácie termočlánkov do 2400 °C.

Dôležitou podmienkou úspešného merania vlastností roztavených silikátov je dosiahnutie rovnovážneho stavu taveniny. V silne viskózných taveninách, v ktorých sa rovnováha ustavuje pomaly je meranie časovo značne náročné, čo má za následok zvýšené nároky na odolnosť materiálu, dosiahnutie stáleho teplotného režimu v peci a pod. V tejto súvislosti vystupuje do popredia otázka vhodnej pece s vyhovujúcou teplotnou reguláciou. Konečná voľba ohrevu a konštrukcie pece je v konečnom dôsledku kompromisom medzi dostupným zdrojom prúdu a izoláciou, resp. chladením pece a v prevažnej miere sa volí empiricky. Aj keď sa tieto faktory zdajú byť okrajové, predsa môžu ovplyvniť najmä presnosť a správnosť meranej fyzikálnej veličiny.

V predložennom článku sa podáva prehľad aplikovaných metód merania najdôležitejších fyzikálnochemických vlastností roztavených látok, najmä kyslíčnikov, pričom sa predpokladá, že čitateľ je s danou problematikou v základe oboznámený. Nakoľko monografie [1]—[6], ktoré sa touto problematikou detailne zaoberajú podávajú literatúrny prehľad zhruba do polovice šesťdesiatych rokov, vynára sa potreba sumarizácie najnovších výsledkov výskumu v tejto oblasti. Tomuto účelu má slúžiť predložená práca. Spomedzi prác s podobnou tematikou možno uviesť napríklad kompilácie Batesa a spol. [7], Zientaru [8] a Šaška [9].

MERNÁ HMOTNOSŤ

Merná hmotnosť je najčastejšie meranou vlastnosťou látok. V prípade roztavených silikátových sústav je meranie mernej hmotnosti zvlášť obtiažne vzhľadom na vysokú viskozitu týchto tavenín a vysokú pracovnú teplotu. Všetky metódy sú založené na meraní hmotnosti, dĺžky alebo objemu vzhľadom na referenčnú tuhú látku pri rovnakej teplote. Vo všeobecnosti sú veľmi presné (až $\pm 0,2$ %). Prípadné obmedzenie presnosti spočíva v neznalosti teplotnej rozťažnosti referenčnej tuhej látky, nedostatočnej homogenite teplotného poľa v peci, nepresnom meraní teploty a pod. Úspešné meranie mernej hmotnosti silikátových tavenín vyžaduje výber vhodnej metodiky.

Metódy založené na Archimedovom zákone patria vzhľadom na svoju rýchlosť a širokú aplikovateľnosť medzi najrozšírenejšie. Metódy založené na meraní objemu sú značne zdĺhavé, avšak ich aplikácia je niekedy opodstatnená, najmä pri prehavých taveninách. Metódy založené na meraní tlaku sú niekedy pohodlné a rýchle, ale zriedka dosahujú presnosť predchádzajúcich metód.

V literatúre sa stretávame s celým radom prác, zameraných na meranie mernej hmotnosti silikátových sústav. Detailný popis meracej techniky súhrnne prinášajú početné monografie [1], [2], [10] a súhrnné práce [7—9, 11].

Archimedova metóda

Metóda hydrostatického váženía využíva princíp Archimedovho zákona. V prostredí roztavených silikátových sústav sa používa teliesko z platiny alebo jej zliatín, zavesené na tenkom vlákne na jednej strane analytických váh. Obmenou tejto metódy je usporiadanie, podľa ktorého je do indife-

rentnej taveniny ponorený téglík so skúmanou kvapalinou. Metódou hydrostatického váženia sa dosahuje presnosť stanovenia mernej hmotnosti $\pm 0,2$ — $0,5$ %. Potencionálnym zdrojom chýb môže byť vplyv vyparovania meranej kvapaliny, vplyv povrchového napätia na rozhraní tavenina—závesné vlákno a pri taveninách s relatívne vysokou viskozitou chyby pri ustavení rovnovážnej polohy váh. V poslednom prípade sa používa meranie rýchlosti ponárania alebo vynárania merného telieska pri rôznom rozvážení váh a extrapoláciou na nulovú rýchlosť sa stanoví rovnovážna poloha váh. Pri viskózných taveninách môže byť zdrojom chýb tiež uviaznutie bublinky plynu na povrchu merného telieska. Zdrojom chýb môže byť tiež samotná kalibrácia merného telieska. Uskutočňuje sa alebo pri normálnej teplote, ak je známa teplotná rozťažnosť referenčnej látky, alebo pri pracovnej teplote, ak máme k dispozícii kalibračnú látku, ktorej merná hmotnosť pri tejto teplote je s dostatočnou presnosťou známa.

Metóda hydrostatického váženia sa môže použiť do relatívne vysokých teplôt. Merania, ktoré uskutočnili Tomlinson, Heynes a Bockris [12] v roz-tavených kremičitanoch alkalických zemín v oblasti teplôt 1600—1950 °C pomocou molybdénovej a volfrámovej aparatury, sú extrémnym prípadom použitia tejto metódy pri dosiahnutej presnosti merania $\pm 0,3$ %. Všetky časti zariadenia, nachádzajúce sa v horúcej časti pece, boli zhotovené zo slinutého Al_2O_3 a molybdénu alebo volfrámu. Pec bola vyhrievaná grafitovým elementom, chráneným atmosférou zo zmesi $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Teplota sa merala W-Mo termočlánkom. Meranie si vyžadovalo častú kalibráciu vzhľadom na koróziu molybdénového telieska taveninou.

Obdobnú aparaturu použili tiež Bockris a spol. [13] a Mackenzie [14], [15], ktorí v prípade viskóznejších tavenín použili metódu čiastočne vyváženého telieska. Túto metódu zdokonalil Riebling, ktorý v sérii prác [16]—[19] meral súčasne hustotu a viskozitu borátových, germanátových a silikátových sústav. Hustotu roztavených olovnatých skiel v rozmedzí teplôt 700—1200 °C merali Hino a spol. [20]—[22].

Pyknometrická a dilatometrická metóda

Pyknometrická metóda sa zakladá na vážení definovaného objemu skúmanej kvapaliny. Pyknometrická nádoba zhotovená z rozličného žiaruvzdorného materiálu sa plní skúmanou taveninou a uzatvára pri vysokých teplotách, pričom prebytočná tavenina vyteká prepádovou kapilárou. Ako materiál pre zhotovenie pyknometra sa používa grafit, slinutý kysličník hlinitý, prípadne zliatiny na báze platiny. Vážnym nedostatkom tejto metódy sú: obťažná konštrukcia pyknometrickej nádoby, jej bortenie pri vysokých teplotách, nároky na široké homogénne teplotné pásmo v peci a s tým spojená obťažná regulácia teplotného režimu, malá korozívna odolnosť alebo krehkosť pyknometra a potreba častej kalibrácie. Tieto nedostatky sú príčinou pomerne zriedkavého použitia tejto metódy v praxi a stretávame sa s ňou len pri meraní mernej hmotnosti prchavých tavenín, kde sa tavenina vyparuje len cez malý prierez prepádovej kapiláry.

Dilatometrická metóda stanovenia mernej hmotnosti kvapalín sa líši od pyknometrickej tým, že meriame objem daného množstva taveniny. Prednosťou tejto metódy oproti predchádzajúcej je možnosť merať v jednom cykle objem taveniny pri rôznych teplotách. Kvapalinový dilatometer sa používa

hlavne pre stanovenie termickej rozťažnosti tavenín. Obecne má táto metóda rovnaké nedostatky ako pyknometrická. Hladina kvapaliny sa stanovuje pomocou katetometra, alebo pomocou rtg žiarenia.

Dilatometrickú metódu pre stanovenie mernej hmotnosti roztavených silikátov použili v svojej práci Volarovič a Leončeva [23] v oblasti teplôt 1100—1150 °C.

Dilatometer zhotovený z platiny sa použil pre stanovenie mernej hmotnosti roztavených hornín do teploty 1565 °C [24] a roztavených skiel [25].

Metóda maximálneho tlaku bublinky

Stanovenie mernej hmotnosti metódou maximálneho tlaku bublinky je experimentálne zhodné s meraním povrchového napätia iných kvapalín. Metóda je založená na meraní tlaku plynu, potrebného na odtrhnutie bublinky, tvoriacej sa na konci kapiláry, ponorenej do skúmanej kvapaliny. Ak uskutočnime merania pri rôznej hĺbke ponoru, alebo použijeme dve kapiláry o rovnakom priereze ponorené do nerovnakej hĺbky, môžeme z rozdielu tlaku a rozdielu ponoru vypočítať mernú hmotnosť kvapaliny. Presnosť tejto metódy nedosahuje presnosti predchádzajúcich metód a pohybuje sa okolo ± 1 % (ale aj až ± 10 %). Meranie je však veľmi rýchle a jednoduché, vyžaduje len obvyklé opatrenia na udržiavanie teplotného režimu v peci a zavedenie korekcií na teplotnú rozťažnosť materiálu kapiláry a zmeny hladiny v dôsledku ponorenia kapiláry. Presné merania vyžadujú, aby ústie kapiláry malo presne kruhový prierez a použitie inertného plynu, aby sa zabránilo znečisteniu povrchu kvapaliny. Badger a Harman [26] použili pri meraní mernej hmotnosti roztavených skiel platinové kapiláry.

Grafitové kapiláry s vnútorným priemerom 6,5 a 4,5 mm použili pri stanovení mernej hmotnosti roztavených trosiek sústavy $\text{CaO—SiO}_2\text{—CaS}$ a $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CaS}$ Panov a spol. [27], [28]. Ich meranie sa však vyznačovalo pomerne nízkou presnosťou $\pm 8\text{—}10$ %. Sokolov a Popel [29] a Popel a spol. [30] skonštruovali na podobnom princípe zariadenie, s ktorým merali súčasne mernú hmotnosť a povrchové napätie trosiek s vysokým obsahom Al_2O_3 . Metóda maximálneho tlaku bublinky sa použila aj v prácach [31]—[33] pri stanovení mernej hmotnosti sústavy $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Podobne aj v ďalších prácach [34]—[39] sa táto metóda aplikovala na súčasné meranie mernej hmotnosti a povrchového napätia roztavených silikátov a trosiek.

Metóda ležiacej alebo visiacej kvapky

Pri extrémnych teplotách okolo 2000 °C a vyššie, kde nie sú k dispozícii žiadne žiaruvzdorné materiály, možno s úspechom použiť pri stanovení mernej hmotnosti tavenín metódu ležiacej alebo visiacej kvapky. Tvar kvapky ležiacej na žiaruvzdornej podložke je daný mernou hmotnosťou a povrchovým napätím skúmanej kvapaliny. Ak nepoznáme hodnotu povrchového napätia, vypočítame mernú hmotnosť z fotografie profilu kvapky za predpokladu, že má kvapka dokonalý kruhový tvar. V tom prípade je potrebné uskutočniť dve merania s kvapkami rôznej veľkosti a použiť podložku, ktorá sa taveninou nezmáča. Výpočet mernej hmotnosti je značne zložitý a vyžaduje použitie špeciálnych tabuliek [40]. Metóda umožňuje tiež výpočet povrchového napätia. Metódu ležiacej kvapky možno použiť do značne vysokých teplôt a nevyža-

duje zložitú aparatúru. Žiaruvzdorné podložky môžu mať jednoduchý tvar a výber materiálov je pomerne značný.

Metóda ležiacej kvapky sa použila v prípade roztavených skiel [41]. Ako podložka sa použil grafit. Presnosť metódy bola $\pm 5\%$. Metóda visiacej kvapky je výhodná v prípade, ak nemáme k dispozícii vhodný materiál na podložku. Kvapka sa tvorí potom natavením spodného konca tyčinky zo sledovaného materiálu. Obmenou tejto metódy je sledovanie tvaru voľne padajúcej kvapky, kde meranie je celkom nezávislé od styku s tuhou látkou. Pomocou tejto metódy [42] sa stanovila merná hmotnosť roztaveného Al_2O_3 pri 2040°C . Túto metódu rozpracovali Maurach a spol. [43] a použili na stanovenie mernej hmotnosti a povrchového napätia roztavených kyslíčnikov Al, Ti, Ta, W a i. Metóda ležiacej kvapky sa použila pri štúdiu mernej hmotnosti a povrchového napätia tiež v prácach [44]—[46].

VISKOZITA

V tejto kapitole sa pojednáva o metódach merania viskozity newtonovských kvapalín, to je takých, u ktorých je závislosť rýchlosti pohybujúcej sa kvapaliny od pôsobiacej sily lineárna.

Viskozita roztavených silikátových sústav sa pohybuje v širokom rozmedzí hodnôt od 10^{-2} do 10^4 Pa. s. Na meranie viskozity v tak širokej oblasti sa používajú niektoré metódy vyznačujúce sa určitými odlišnosťami od obvyklého usporiadania. Pre meranie viskozity kvapalín pri normálnej teplote je známy celý rad metód. Ich počet sa pri aplikácii pri vysokých teplotách značne redukuje. Podobne ako pri meraní iných fyzikálnochemických parametrov pri vysokých teplotách, základné obmedzenie použitia tej ktorej metódy spočíva v dostupnosti vhodných žiaruvzdorných materiálov. Vzrastajúce komplikácie s udržiavaním širokého teplotne homogénneho pásma v peci, najmä pri vysokých teplotách, znižujú význam tých metód, ktoré vyžadujú použitie dlhých kapilár alebo veľkých objemov.

Metódy, používané pre meranie viskozity pri vysokých teplotách možno rozdeliť do štyroch skupín: kapilárne metódy, metódy padajúceho telesa, rotačné metódy a oscilačné metódy. Zatiaľ čo prvé a posledné metódy našli široké uplatnenie pri meraní viskozity roztavených solí a kovov, metódy padajúceho telesa a rotačné metódy sa lepšie uplatňujú pri práci s taveninami s veľkou viskozitou, ako sú roztavené sklá a niektoré trosky.

Teória merania viskozity podľa jednotlivých metód je podrobne popísaná v celom rade monografií [1]—[6]. Preto sa v tejto práci stručne popisujú len princípy merania a zhodnotenie jednotlivých metód.

Kapilárne metódy

Princíp metódy spočíva v meraní času, potrebného na prietok určitého objemu kvapaliny cez horizontálne alebo vertikálne umiestnenú kapiláru. Viskozita sa potom vypočíta pomocou Poiseuilleovho zákona pri zavedení rôznych korekcií. Vzhľadom na to, že pre použitie tejto metódy pri vysokých teplotách nie je k dispozícii vhodný konštrukčný materiál, nie je táto metóda vhodná pre meranie viskozity roztavených silikátov. Uplatnenie nachádza najmä v prostredí roztavených solí a kovov. Základným predpokladom úspeš-

ného merania touto metódou je použitie kapiláry z vhodného materiálu s dostatočne malým a rovnakým priemerom.

Vertikálnu kapiláru zhotovenú z platiny použili v svojej práci Goodwin a Mailey [47]. Sklennú alebo kremennú kapiláru použil Sauerwald a spol. [48] pri meraní viskozity celého radu roztavených kovov do teploty 1 200 °C. Podobná technika sa použila v prácach [49, 50]. Princíp Ubbelohdeho vertikálneho viskozimetra využili Bloom, Harrap a Heymann [51], Harrap a Heymann [52] a Frame, Rhodes a Ubbelohde [53]. Alternatívou tejto metódy je meranie rýchlosti výtoku skúmanej kvapaliny z otvoru. Túto použili pri meraní viskozity trosiek pri 1 600 °C Langhammer a Gech [54].

Metóda padajúceho telesa

Pre stanovenie viskozity roztavených solí a skiel metódou padajúceho telieska sú známe dva spôsoby. V oboch sa používa teliesko zo zliatiny platinových kovov alebo z molybdénu v tvare guľky alebo valčeka s kónickými koncami. Ak teliesko voľne padá skúmanou kvapalinou, najväčším problémom pri meraní je presné stanovenie rýchlosti voľného pádu. V prípade vysokých hodnôt viskozity sa používa obvykle zatuhnutie guľky v tavenine po určitom čase a stanovenie jej polohy pomocou rtg zariadenia. V niektorých prípadoch [55], [56] sa použila rtg technika aj priamo pri vysokých teplotách počas pádu telieska.

Originálny spôsob stanovenia rýchlosti pádu telieska popísal Hunter [57], ktorý použil Pt—Rh guľky o rôznom priemere. Roztavené sklo bolo umiestnené v dlhom silimanitovom kelímku, v kratšej silimanitovej trubke. Na oboch koncoch silimanitovej trubky boli navinuté indukčné cievky. Celé zariadenie bolo umiestnené v peci s platinovým vinutím. Rýchlosť pádu telieska sa vypočíta zo zmeny indukčnosti cievky počas pádu. Reprodukovateľnosť výsledkov dosiahnutých touto metódou bola ± 3 %. Viskozita sa vypočítala potom zo známej hustoty pomocou Stokesovho zákona. Meranie sa uskutočnilo do teploty 1 400 °C.

Nevýhodou tejto alternatívy je potreba dlhého teplotne homogénneho pásma v peci a značne náročný spôsob merania rýchlosti pádu telieska. Spodná hranica merateľných hodnôt viskozity je daná minimálnou veľkosťou telieska a presnosťou merania rýchlosti pádu. Pre väčšinu roztavených skiel sa pohybuje okolo 4 Pa . s. Použitím veľkých guľiek sa môžu merať viskozity poriadku 10^4 Pa . s.

Druhá alternatíva stanovenia viskozity metódou padajúceho telieska je tzv. metóda čiastočne vyváženého telieska. Pri tomto spôsobe je teliesko zavesené na tenkom vlákne na jednej strane analytických váh a čiastočne vyvážené. Zmenou závažia na druhej strane váh možno meniť rýchlosť pohybu telieska a extrapoláciou rýchlosti na nulovú hodnotu možno vypočítať mernú hmotnosť skúmanej taveniny. Smernica závislosti rýchlosti pádu telieska od hodnoty rozváženia je priamo úmerná viskozite prostredia. Závislosť viskozity od smernice je lineárna v širokej oblasti viskozít, takže túto metódu možno použiť pre relatívne merania viskozity. Teória metodiky padajúceho telieska je dobre prepracovaná, pre získanie absolútnych hodnôt však vyžaduje zavedenie korekcií na veľkosť kelímku a výšku hladiny taveniny. Metóda umožňuje stanovenie viskozity v rozmedzí 1— 10^4 Pa . s.

V literatúre sa stretávame s celým radom prác, v ktorých sa používa táto

metóda pri meraní viskozity roztavených silikátov a trosiek. Ako prvý túto metódu použil pravdepodobne Mackenzie [12, 13, 58, 59] pri štúdiu viskozity kysličníka boritého, pričom súčasne meral aj mernú hmotnosť a elektrickú vodivosť. Neskôr pri štúdiu viskozity skiel použil inú alternatívu tejto metódy, keď vstrelil kovový projektíl do roztaveného skla a meral hĺbkou ponoru vniknutého projektílu [60].

Veľmi presný viskozimeter, pracujúci metódou čiastočne vyváženého telieska skonštruoval Riebling [14]. Teliesko zhotovené zo zliatiny PtRh40 bolo zaviesené na vlákne z rovnakého materiálu. Aby sa vylúčil vplyv povrchového napätia, použili sa telieska dvoch veľkostí. Na meranie rýchlosti pohybu telieska sa použila elektromagnetická registrácia pomocou lineárneho diferenciálneho transformátora spolu so zapisovačom; toto zariadenie umožňovalo dosahovať vysokú presnosť a citlivosť pri meraní. Maximálna chyba pri meraní s väčším telieskom (cc 1,6 cm³) bola $\pm 1,4\%$ v oblasti viskozít 1–100 Pa. s. V ďalších prácach potom na uvedenom zariadení meral viskozitu germanátových, borosilikátových a borogermanátových sústav [16], [61].

Metódu čiastočne vyváženého telieska použili ďalej Sokolov a Popel [29] pri štúdiu viskozity a mernej hmotnosti roztavených kysličníkov v ochrannej atmosfére, a najmä Hino a spol. [21, 22] pri štúdiu viskozity tavenín sústavy PbO—Na₂O—SiO₂ pri teplotách 700–1200 °C. Metódu padajúceho telesa použil aj v sérii prác Šašek [7, 62–64] pri štúdiu viskozity alkalickej skiel.

Rotačné metódy

V praxi sa používajú dve modifikácie rotačnej metódy merania viskozity. Pri oboch sa používajú dva koncentrické valce, z ktorých jeden sa krúti konštantnou rýchlosťou a na druhom sa meria sila, potrebná na jeho udržanie v klude. Medzi obidvomi valcami sa nachádza skúmaná tavenina. Prvá varianta využíva rotáciu vnútorného valca, zatiaľ čo vonkajší valcový kelímok obsahujúci taveninu sa udržiava v klude. Pri druhej variante sa krúti kelímok s taveninou.

Viskozimetre, založené na prvom princípe, sa zväčša používajú pre meranie viskózných kvapalín. Početné práce [65–68] sa zaoberajú meraním viskozity trosiek a roztavených skiel do teploty 1600 °C pomocou tejto metódy. Jednotlivé experimentálne usporiadania sa od seba líšia len v detailoch a v použitých materiáloch pre zhotovenie meracích valcov. Aparatúru treba kalibrovať na kvapalinu so známou viskozitou, a treba zavádzať niektoré korekcie, napr. na rozťažnosť valcov, na zakončenie valca, atď. Meranie sa musí uskutočniť pri zachovaní prísne lineárneho prúdenia kvapaliny medzi obidvomi valcami a za podmienok konštantného trenia. Rait [69] uvádza, že do teploty 1600 °C sa chyba merania v rozmedzí viskozít 5–10⁸ Pa. s pohybuje okolo $\pm 5\%$. Pri viskozitách pod 5 Pa. s sa chyba rýchlo zvyšuje a dosahuje $\pm 20\%$.

Veľmi presný rotačný viskozimeter druhej varianty skonštruovali Bockris a Lowe [70] pre meranie viskozity roztavených silikátov. Na meranie krútiaceho momentu vnútorného valca použili elektromagnetické zariadenie, umožňujúce presné meranie kludovej polohy. Meracie valce boli zhotovené z molybdénu. Zariadenie umožňovalo meranie viskozity v rozsahu 0,005–1400 Pa. s do teploty 1800 °C s reprodukovateľnosťou $\pm 3\%$. Upravený viskozimeter rovnakého typu s volfrámovým vonkajším kelímkom a vnútorným telieskom, zavieseným na drôte zo zliatiny berýlia a medi použili Bockris, Mackenzie

a Kitchener [71] pre meranie viskozity roztaveného kremeňa do teploty 2 200 °C. Prevažná väčšina zariadení rovnakého typu používa meracie valce, zhotovené z platiny alebo jej zliatín, grafitu alebo taveného kysličníka hlinitého [72—76].

Oscilačné metódy

Rotačným metódam sú príbuzné metódy oscilačné. Tieto metódy sú vhodné pre meranie málo viskózných kvapalín pri vysokých teplotách. Sú založené na meraní útlmu torzných kmitov telieska, zaveseného na tenkom vlákne do taveniny, alebo kelímku, obsahujúceho taveninu. Viskozita sa vypočíta zo známych údajov mernej hmotnosti taveniny, rozmerov telieska, jeho momentu hybnosti a logaritmického dekrementu, definovaného ako logaritmus pomeru dvoch nasledujúcich amplitúd. Nevýhodou oscilačných metód je veľmi zložitá teória merania v súvislosti so vzťahom medzi logaritmickým dekrementom a viskozitou a z toho vyplývajúci zložitý a dlhotrvajúci výpočet, s mnohými aproximáciami. Umožňuje však získanie absolútnych hodnôt viskozity. Vo väčšine prípadov sa však aparatura kalibruje pomocou kvapalín so známou viskozitou.

V literatúre popísané viskozimetre sa líšia najmä tvarom a materiálom oscilačného telieska. V prácach [77—79] sa použila guľa z platiny, grafitu, alebo z kysličníka hlinitého (korundu). Horizontálne diskové telesko z Pt—Ir zliatiny použil Lorenz a Höchberg [80], z korundu v práci [81]. Modifikáciou rotačného prístroja sa pri použití oscilujúceho valca z molybdénu alebo grafitu merala viskozita trosiek do teploty 1650 °C [67]. Podobne Towers a Kay [82] pomocou valca z Pt—Rh zliatiny o rôznom priemere merali viskozitu v sústave MnO—SiO₂ do teploty 1600 °C. Metódy, pri ktorých osciluje samotný kelímok s taveninou našli široké uplatnenie pre skutočnosť, že nevyžadujú žiadne meracie telesko ponorené do taveniny. Gulovú nádobku použil Andrade a spol. [83] a Janz a Mac Intyre [84], valcový kelímok sa použil v prácach Hopkinsa a Toyeho [85], Barfielda a Kitchenera [86] a Janza a spol. [87].

Medzi oscilačné metódy merania viskozity, ktoré sa aplikujú najmä pri štúdiu viskóznejších tavenín, patria rotačné viskozimetre. Tento typ viskozimetra použili pri meraní viskozity tavenín sústavy CaO—Al₂O₃—CaF₂ Miščenko a spol. [88] a pre kysličníkové taveniny Skryabin a Novochackij [89].

Výhodou oscilačných a rotačných metód je pomerne široká voľba materiálu telieska a nádoby a malé nároky na šírku teplotne homogénneho pásma v peci. V poslednom desaťročí možno nájsť v literatúre aj ďalšie práce, ktoré sa k týmto metódam priraďujú. Sú to zariadenia na meranie viskozity roztavených skiel [90]—[95] a trosiek [96]—[98].

ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ

Merná elektrická vodivosť roztavených silikátových sústav sa pohybuje v širokom rozmedzí hodnôt od niekoľkých tisícín po jednotky S · cm⁻¹. Vzhľadom na vlastnosti týchto sústav, tj. schopnosť rozpúšťať nevodivé materiály, vyžaduje meranie elektrickej vodivosti špeciálne usporiadanie experimentu v kovových vodivostných nádobkách s nízkou odporovou konštantou a meranie sa uskutočňuje často pri vysokých teplotách a v širokom teplotnom intervale.

Pri meraní s vodivostnými nádobkami takého typu sa merajú odpory poriadku niekoľko desiatín až jednotiek ohmu, čo vyžaduje použitie presných odporových mostov, schopných merať takéto hodnoty odporu. Ako vhodný sa ukázal modifikovaný Kelvinov mostík so striedavým meracím prúdom, s možnosťou merania pri rôznych frekvenciách. Merania frekvenčnej závislosti odporu taveniny sú potrebné pre stanovenie vplyvu polarizačného odporu, ktorý sa prejavuje najmä pri meraní s vodivostnými nádobkami s malou odporovou kapacitou. Pri dostatočne vysokých hodnotách meraného odporu, poriadku 10^2 ohmu sa ohmická zložka impedancie stanoví extrapoláciou závislosti meraného odporu od prevrátenej hodnoty odmocniny z frekvencie k nekonečnej frekvencii. U kovových meracích článkov s nízkou odporovou kapacitou je potrebné stanoviť závislosť meraného odporu od frekvencie a meranie uskutočniť pri frekvencii, kedy sa odpor s frekvenciou nemení.

Presné merania odporu taveniny vyžadujú zaviesť korekciu na zmenu odporovej konštanty vodivostnej nádoby v závislosti od teploty. Táto korekcia je opodstatnená najmä pri kovových nádobkách, používaných pri vysokých teplotách, kedy sa nádoba kalibruje spravidla pri normálnej teplote, nakoľko pre vysoké teploty nie sú k dispozícii vhodné kalibračné látky. Celková presnosť merania je potom ovplyvnená znalosťou teplotnej rozťažnosti materiálu, z ktorého je nádoba zhotovená. Pri meraní elektrickej vodivosti roztavených silikátov sa ako materiál elektród používa molybdén, volfrám a platina, v niektorých prípadoch aj materiály na báze železa (žiaruvzdorné ocele).

Iný spôsob merania elektrickej vodivosti je tzv. štvorpólové zapojenie. Princíp merania spočíva v tom, že sa do taveniny privedie dvomi prírodnými striedavý alebo jednosmerný prúd a pomocou ďalších dvoch elektród sa meria potenciálny spád v elektrolyte. Odpor taveniny sa vypočíta potom zo známych hodnôt prúdu a spádu napätia z Ohmovho zákona. Výhoda tejto metódy spočíva v tom, že takto meraný odpor nezávisí od frekvencie meracieho prúdu a preto, ak to vyžadujú podmienky merania, možno merať aj pomocou jednosmerného napätia (napr. ak je tavenina čiastočne elektrónovo vodivá).

V literatúre je uverejnený celý rad meraní elektrickej vodivosti roztavených silikátových sústav. Aparatúru, ktorá je obecné použiteľná pre meranie vodivosti roztavených silikátov, skonštruovali Bockris a spol. [99]. Vodivostnú nádobku zhotovili z molybdénu a teplotu merali optickým pyrometrom. Zistili, že nameraný špecifický odpor je nezávislý od plochy elektród a od frekvencie meracieho prúdu v rozmedzí 500—10 000 Hz. Absolútna presnosť merania bola ± 3 —5 % pri teplote 1800 °C. Hlavným zdrojom chýb bolo vzĺnatie taveniny po elektródach, ťažkosti s udrжанím konštantnej vzdialenosti elektród a znížená presnosť pri meraní nízkych odporov.

Meranie elektrickej vodivosti celého radu silikátových sústav uskutočnil Kostasjan so spolupracovníkmi. Pri meraní použil striedavý mostík. Sledoval najmä vplyv rôznych kyslíčnikov na elektrickú vodivosť roztavených alkalických skiel [100—104]. V ďalšej sérii prác študoval vplyv prísad rôznych kyslíčnikov na viskozitu borátových skiel [93, 105—108]. Elektrickú vodivosť roztavených alkalických silikátov ďalej merali Tickle [109], Šašek [7] a Masahiro a Masajasu [110]. Vplyv rôznych kyslíčnikov na elektrickú vodivosť sústavy BaO—SiO₂ skúmali Yanagase a spol. [111] a v sústave Al₂O₃—SiO₂ Šeludjakov a Izotova [112]. Šaškin a spol. [113] merali elektrickú vodivosť roztavených olovnatých optických skiel.

Mackenzie [13] použil na meranie vodivosti roztavených borátov zariadenie,

umožňujúce súčasné meranie vodivosti, viskozity a mernej hmotnosti. Ako elektródy slúžili platinový kelímok a platinová guľôčka, zavesená na vlákne do taveniny. Zariadenie umožňovalo len približné stanovenie elektrickej vodivosti s presnosťou $\pm 10\%$, vzhľadom na nepresnosti v stanovení odporovej konštanty nádoby.

Platinová nádobka sa použila pri meraní elektrickej vodivosti roztavených olovnatých skiel v práci [114]. Vodivosť roztaveného wüstitu sa merala do teploty 1500°C v práci [115]. Vzhľadom na čiastočnú elektrónovú vodivosť tejto taveniny a tým nízke hodnoty meraného odporu sa použilo štvorpólové zapojenie a potenciálny spád v nádobke sa porovnával so spádom napätia na štandardnom potenciometri. Pri meraní sa použil jednosmerný prúd a usporiadanie malo tú výhodu, že nebolo potrebné udržiavať konštantný prúd medzi elektródami. Elektródy tvoril železný kelímok a centrálné umiestnená železná elektróda. Celková presnosť merania bola $\pm 5\%$.

Ďalšie meranie el. vodivosti silikátových sústav obsahujúcich kyslíčniky železa sa uskutočnili v prácach [96], [116]—[121]. Elektrická vodivosť roztavených trosiek sa merala v prácach [97], [122]—[125]. Štvorpólové zapojenie a prúdovo-napäťové meranie uskutočnili pri štúdiu elektrickej vodivosti sústavy $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ Žmojdin [126], Miščenko a spol. [88] a Mitchell a Cameron [127]. Prúdovo-napäťovú metódu použili pri meraní el. vodivosti roztaveného kyslíčnika hlinitého Eljutin a spol. [128].

Približné meranie vodivosti roztaveného MgO a CaO sa uskutočnilo v práci [129]. Pomocou oblúkového výhrevu sa roztavila kvapka kyslíčnika na tuhej podložke. Vodivosť sa zmerala dvomi elektródami z roztavenej platiny, vytvorenými roztavením dvoch platinových drôtov, prechádzajúcich cez podložku. Presnosť merania bola $\pm 50\%$.

Vodivosť roztaveného Li_2O sa merala pomocou nádoby z taveného MgO a PtRh40 elektród v práci [130]. V tej istej práci sa použila aj nádobka z taveného kremeňa. Ďalšie merania el. vodivosti rôznych kyslíčnikových sústav sa uvádzajú v prácach [131]—[133].

POVRCHOVÉ NAPÄTIE

Štúdium povrchových javov pri vysokých teplotách nadobúda v posledných desaťročiach stále väčší význam. Povrchová a medzifázová energia má podstatný vplyv na tvorbu mikroštruktúry viacfázových sústav, resp. proces spekania, rast zŕn, mechanické vlastnosti materiálov, zmáčanie alebo fluiditu heterogénnych sústav a i. Metodika experimentu dovoľuje v poslednom čase meranie povrchového napätia do teplôt 2000°C a viac, hoci presnosť merania pri teplotách nad 1000°C nepresahuje $\pm 1\%$. Tento rozptyl výsledkov je daný zväčša presnosťou stanovená mernej hmotnosti.

Na meranie povrchového napätia kvapalných sústav je známy celý rad metód. Ich podrobný popis, ako aj teoretické základy povrchových javov možno nájsť napríklad v monografiách Adama [134], Adamsona [135] a Harkinsa [136], ako aj v súborných prácach [1], [2], [5], [137]—[139]. V experimentálnej technike pri vysokých teplotách sa uplatnili:

metóda váženia kvapky, metóda ležiacej alebo visiacej kvapky, odtrhové metódy a metóda maximálneho tlaku bublinky. Metóda kapilárnej elevácie

alebo depresie má pre svoje nevýhody pri aplikácii pri vysokých teplotách len veľmi obmedzené použitie.

Povrchové napätie roztavených silikátových sústav sa pohybuje v rozmedzí 200—600 mN · m⁻¹. Vzhľadom na tieto vysoké hodnoty je povrchové napätie týchto látok veľmi citlivé na prímеси a nečistoty, ktoré sa do skúmanej kvapaliny dostávajú reakciou kvapaliny so žiaruvzdorným materiálom. Čistota vzorky a konštantnosť atmosféry počas experimentu sú často väčším zdrojom chýb ako použitá metodika merania.

Ako konštrukčný materiál sa do teplôt 1600 °C používa platina a jej zliatiny, pri vyšších teplotách potom molybdén alebo volfrám.

Pri niektorých metódach merania povrchového napätia hrá dôležitú úlohu uhol zmáčania, ktorý sa ustavuje na styku tuhej, kvapalnej a plynnej fázy, a ktorého znalosť je pre presný výpočet povrchového napätia potrebná. Na ustavenie rovnovážneho uhla zmáčania má vplyv štruktúra materiálu tuhej fázy, ako aj prítomnosť plynnej fázy, ktorá je na povrchu tuhej látky adsorbovaná, respektíve v kvapalnej látke rozpustená. Preto je vhodné uskutočniť meranie povrchového napätia súčasne s meraním uhla zmáčania, pokiaľ možno pri rovnakých podmienkach, alebo použiť na meranie povrchového napätia takú metódu, ktorá nevyžaduje kvantitatívne stanovenie uhla zmáčania. Vo väčšine prípadov sa metódy merania uhla zmáčania zakladajú na fotografovaní kvapky, ležiacej na hladkej podložke zo žiaruvzdorného materiálu. Uhol zmáčania sa potom priamo meria z obrazu profilu kvapky, alebo sa počíta z rozmerov kvapky pomocou tabuliek.

Metóda váženia kvapky

Táto metóda patrí medzi najstaršie a najrozšírenejšie metódy merania povrchového napätia kvapalín a je aplikovateľná tak pri normálnej ako aj pri vysokej teplote. Metóda je založená na vážení kvapiek skúmanej kvapaliny, ktorá vyteká z kapiláry. Pri výpočte povrchového napätia treba zohľadniť korekciu na váhu kvapky, ktorej časť zostáva lipnúť na kapiláre. Metóda vyžaduje starostlivosť pri zhotovení konca kapiláry a kvapka sa má tvoriť pomaly. Metóda je vhodná tiež na stanovenie povrchového napätia na rozhraní dvoch kvapalných fáz.

Leclercq [140] použil pri meraní váhy kvapiek skiel platinovú kapiláru. Appen [141] zdokonalil túto metódu tým, že fotografoval pomaly sa tvoriacu kvapku. Plné uplatnenie priniesla táto metóda pri meraní povrchového napätia látok s vysokým bodom topenia. Zo skúmanej látky sa zhotoví tyčinka, ktorej koniec sa zahrieva na teplotu topenia. Táto alternatíva nevyžaduje styk meranej kvapaliny so žiaruvzdorným materiálom, možno ju však použiť len pre látky s ostrým bodom topenia (napr. Al₂O₃ [142]). Takým spôsobom meral Calverly [143] povrchové napätie kvapalného volfrámu pri teplote 3 380 °C. Tillotson [144] a neskôr Griffith [145] merali touto metódou povrchové napätie skiel. Povrchové napätie žiaruvzdorných kyslíčnikov merali touto metódou aj McNally a spol. [146], pričom túto metódu diskutujú aj s inými kvapkovými metódami.

Metóda ležiacej alebo visiacej kvapky

Metóda je založená na meraní rozmerov kvapky zo skúmanej kvapaliny, umiestnenej na tuhej podložke, alebo visiacej na kapiláre alebo tyčinke z rov-

nakého materiálu. Metóda visiacej kvapky je alternatívnym usporiadaním metódy váženia kvapky a možno ju aplikovať na rovnakom zariadení. Princípiálne táto metóda nezávisí od okrajového uhla zmáčania pre uhly väčšie ako 90° , avšak jej presnosť je nízka, ak okrajový uhol nie je dostatočne veľký. Veľkosť kvapky je limitovaná mernou hmotnosťou skúmanej kvapaliny a pohybuje sa v rozmedzí 2—6 g. Kvapka sa fotografuje pomocou viditeľného svetla alebo pomocou rtg žiarenia. Kvapka musí byť dostatočne vzdialená od objektívu, aby sa získal obraz skutočnej veľkosti kvapky. Vzhľadom na teplotnú závislosť indexu lomu plynov je potrebné meranie uskutočniť za zníženého tlaku a v atmosfére argónu, hélia alebo vodíka.

Ellefson a Taylor [147] použili túto metódu na meranie uhla zmáčania celého radu silikátových a borátových tavenín na rôznych žiaruvzdorných materiáloch. Popel, Esin a Geld [148] prvýkrát použili na zhotovenie obrazu kvapky rtg žiarenie, čím sa umožnilo stanovenie medzifázového napätia medzi roztaveným kovom a silikátovou taveninou. Metódu ďalej zdokonalili Esin a spol. [149]. Pre štúdium kinetiky medzifázových reakcií medzi roztaveným kovom a troskou použili túto metódu Kozakevič a spol. [150] a Mori a Fujimura [151]. Povrchové napätie v sústave $\text{MnO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ pri 1570°C študovali touto metódou Mukai a spol. [44], v sústave $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ Krušina [152], ktorý tiež skúmal vplyv MnO a TiO_2 na povrchové napätie tejto sústavy [153], [154]. Povrchové napätie a mernú hmotnosť v sústave $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ merali tiež Krinočkin a spol. [45].

Metódou ležiacej kvapky sa meralo zmáčanie niektorých hornín ferrosilikátovými taveninami [155], ako aj žiaruvzdorných materiálov niektorými silikátovými taveninami a troskami [156, 157].

Zmáčanie tuhej fázy kvapalnou troskou sústavy $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ v širokej koncentračnej oblasti študovali Pokrovskij a spol. [158]. Povrchové napätie tavenín sústavy CuO—MgO—SiO_2 a medzifázové napätie na rozhraní tavenina/kvapalné železo pri 1600°C merali Borodulin a spol. [159]. Medzifázové napätie a zmáčanie rôznych materiálov roztavenými sklami meral Loeffler [160]. Vplyv atmosféry na povrchové napätie kyslíčnikových tavenín a skiel sa študoval v prácach [161], [162].

Metódu visiacej kvapky použili pri štúdiu roztavených skiel Davis a Bartell [163]. Kvapka sa tvorila natavovaním tyčinky z testovaného materiálu. Povrchové napätie sa vypočítalo pomocou tabuliek Bashforth a Adamsa. Táto metóda je vhodná najmä pre čisté látky, menej vhodná je pre zmesi látok. Povrchové napätie roztaveného Al_2O_3 merali pomocou tejto metódy Norton a Kingery [164].

Podobnú metódu, pri ktorej sa fotografuje padajúca kvapka a z jej tvaru počas pádu sa vypočíta povrchové napätie a merná hmotnosť, použili pre stanovenie povrchového napätia niektorých kyslíčnikov s vysokým bodom topenia Maurach a spol. [43].

Odtrhové metódy

Odtrhové metódy merania povrchového napätia kvapalín sú založené na meraní sily, potrebnej na odtrhnutie telieska z povrchu skúmanej kvapaliny. Existuje niekoľko variantov tejto metódy, použitých pri vysokých teplotách. Ako merné teliesko sa používa zvislá platnička, dutý valček alebo horizontálne zavesený prsteň. Alternatívne sa meria buď hĺbka ponoru valčeka pri rovno-

váhe, alebo sila potrebná na udržanie telieska v dotyku s kvapalinou, resp. sila potrebná na odtrhnutie telieska. Všeobecne možno tieto metódy označiť ako pomerne presné, vyžadujú však značnú starostlivosť pri meraní. Teliesko, či už krúžok alebo platnička, musí byť umiestnené presne v horizontálnej polohe. Odehýlka o 1° spôsobuje chybu 0,5 %. Hladina skúmanej kvapaliny sa musí chrániť pred otrasmi. Metóda nevyžaduje presnú znalosť okrajového uhla zmáčania okrem prípadu, kedy meriame silu, potrebnú na udržanie telieska v dotyku s hladinou kvapaliny. V ostatných prípadoch sa vyžaduje len dobré zmáčanie telieska taveninou, aby odtrhnutie telieska zodpovedalo pretrhnutiu kvapaliny, a nie oddeleniu kvapaliny od telieska.

Odrhové metódy našli široké uplatnenie pri meraní povrchového napätia roztavených silikátových sústav. Washburn a spol. [165] použili túto metódu na meranie povrchového napätia skiel. Pri štúdiu smaltov použili odrhové metódu Harrison a Moore [166], Babcock [167] a Shartsis a Smock [168] a Shartsis a spol. [168] pri štúdiu roztavených skiel a borátov.

Zariadenie na meranie povrchového napätia kvapalín, založené na odrhovej metóde a umožňujúce meranie v prostredí roztavených solí, kovov a trosiek pri vysokých teplotách uverejnil Štepita [170]. Odrhovou metódou merali povrchové napätie olovnatých silikátov v sérii článkov Hino a spol. [20]—[22], vplyv alkalických fluoridov a alkalických zemín na povrchové napätie sústavy CaO—SiO_2 Ejima a Shimoji [171]. Horizontálnu dosičku a dutý valček zhotovený z molybdénu alebo volfrámu použili pri stanovení povrchového napätia roztaveného Al_2O_3 Eljutin a spol. [128], [172]. Vplyv atmosféry na povrchové napätie roztaveného Al_2O_3 merali Zubarev a spol. [173]. Platinový krúžok použili pri stanovení povrchového napätia v sústave Fe—O—SiO_2 Holeczy a spol. [174].

Metóda maximálneho tlaku bublinky

Princíp metódy bol popísaný v kapitole 2.3, nakoľko sa používa tiež pri stanovení mernej hmotnosti. Častejšie sa však používa pri meraní povrchového napätia pri vysokých teplotách. Presnosť tejto metódy možno zvýšiť až na niekoľko desiatín percenta použitím korekčných tabuliek a presným opracovaním ústia kapiláry. Metóda nevyžaduje znalosť uhla zmáčania. Vnútorný priemer kapiláry pri meraní silikátových tavenín nemá presahovať 1 mm. Rýchlosť tvorby bubliniek má byť menšia ako 10/min. Veľmi vhodná je táto metóda pre relatívne merania, ak sa vlastnosti skúmanej kvapaliny len málo líšia od referenčnej. Boni a Derge [175] uvádzajú dve štandardné silikátové taveniny pre kalibračné účely: taveninu zloženia $73 \text{ SiO}_2\text{—}10 \text{ CaO—}17 \text{ Na}_2\text{O}$ s hodnotou povrchového napätia $307 \pm 3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pri 1200°C , meranú šiestimi rozličnými autormi tromi rôznymi metódami a taveninu zloženia $58 \text{ SiO}_2\text{—}42 \text{ Na}_2\text{O}$ s hodnotou povrchového napätia $292 \pm 6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pri 1200°C , meranú štyrmi rôznymi autormi štyrmi rôznymi metódami.

Metódu maximálneho tlaku bublinky aplikoval v sérii prác Popel so spolupracovníkmi [29], [30], [176]—[178] pri štúdiu povrchového napätia rôznych silikátových sústav. Použil platinovú kapiláru a ochrannú héliovú atmosféru. Presnosť merania bola $\pm 2\%$. Povrchové napätie sústavy CaO—SiO_2 pri 1600°C v argónovej atmosfére sameralo v práci [179], sústavy $\text{CaO—SiO}_2\text{—FeO}$ v prácach [37], [39]. Vplyv atmosféry na povrchové napätie sústavy CaO—MnO—SiO_2 sledovali Sharma a Philbrook [180].

Početné práce sa zaoberajú sledovaním povrchového napätia skiel. Tak Ikeda a spol. [181] skúmal vplyv rôznych prísad na povrchové napätie bar-natých skiel v rozmedzí teplôt 1300—1600 °C. Povrchové napätie rôznych skiel meral Šašek a Kosa [182], niektorých zinočnatých skiel Sovkov a Dejev [183] a sodných a borátových skiel Ezikov a Čučmarev [38].

Metóda maximálneho tlaku bublinky sa často využíva aj pri meraní povr-chového napätia roztavených trosiek. Okrem prác uvedených v kapitole 2.3 merali povrchové napätie syntetických trosiek Nikolov a spol. [184], Na-ryškin a spol. [185], Voronov a Nikitin [186] a Iščanov a Šuškov [187]. Výsledky merania povrchového napätia trosiek, získaných pomocou tejto metódy, porovnávali Bobkova a spol. [188] s výsledkami, získanými metódou visiacej kvapky. Aplikácia tejto metódy pri extrémne vysokých teplotách do 2 750 °C pri meraní povrchového napätia Al_2O_3 sa uvádza v práci Špilrajna a spol. [189]. Možno povedať, že táto metóda je najrozšírenejšou metódou merania povrchového napätia pri vysokých teplotách.

Literatúra

- [1] Bockris J. O'M., White J. L., Mackenzie J. D.: *Physicochemical Measurements at High Temperatures*, Academic Press, New York 1959.
- [2] Kingery W. D.: *Property Measurements at High Temperatures*, John Wiley and Sons, New York 1959.
- [3] Janz G. J., Reeves R. D., v knihe *Advances in Electrochem.* Electrochem. Eng. Vol. 5, str. 127, red. P. Delahay, Ch. W. Tobias, John Wiley and Sons, New York 1967.
- [4] Sundheim B. R., v knihe: *Fused Salts*, str. 165, ed. Sundheim B. R., Mc Graw-Hill Cook Comp., New York 1964.
- [5] Scholze H.: *Glas — Natur. Struktur und Eigenschaften*, Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1965.
- [6] Volf M. a kol.: *Tepelné vlastnosti skel*, SNTL, Praha 1968.
- [7] Bates J. G., Mc Neilly C. E., Rassmussen J. J.: *Mater. Sci. Res.* 11 (1971).
- [8] Zientara D. E., *Chem. Eng. (N. Y.)* 79, 19 (1972).
- [9] Šašek L.: *Zb. Vys. šk. chem.-technol. v Praze, Chem. technol. silikátů* 21, 39 (1972).
- [10] Eitel W.: *The Physical Chemistry of the Silicates*, The University of Chicago Press, Chicago 1954; *Silicate Science, Vol. II. Glasses, Enamels, Slags*, Academic Press, New York 1965; *Silicate Science, Vol. VIII. Industrial Glass: Glazes and Enamels*, Academic Press, New York 1976.
- [11] Lucas L. D.: *Techn. Metals Res.* 4 (Pt 2), 219 (1970).
- [12] Tomlinson J. W., Heynes M. S. R., Bockris J. O'M.: *Trans. Faraday Soc.* 54, 1822 (1958).
- [13] Bockris J. O'M., Tomlinson J. W., White J. L., *Trans. Faraday Soc.* 52, 299 (1956).
- [14] Mackenzie J. D.: *Trans. Faraday Soc.* 52, 1964 (1956).
- [15] Mackenzie J. D.: *Rev. Sci. Instr.* 27, 297 (1956).
- [16] Riebling E. F.: *Rev. Sci. Instr.* 34, 568 (1963).
- [17] Riebling E. F.: *J. Chem. Phys.* 39, 3022 (1963); 41, 451 (1964); 43, 499 (1965).
- [18] Riebling E. F.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 47, 479 (1964).
- [19] Riebling E. F.: *Canadian J. Chem.* 42, 2811 (1964).
- [20] Hino M., Ejima T., Kameda M.: *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 31, 113 (1967).
- [21] Hino M., Ejima T., Kameda M.: *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 32, 809 (1968).
- [22] Hino M., Ejima T., Kameda M.: *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 33, 617 (1969).
- [23] Volarovič M. P., Leonteva A. A.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 225, 327 (1935).
- [24] Barus C.: *Bull. U. S. Geol. Surv.*, 103, 25 (1893).
- [25] Shartsis L., Spinner S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46, 176 (1951).
- [26] Badger A. E., Harman C. G.: *Glass Ind.* 19, 145 (1938).
- [27] Panov A. S., Kulikov P. S., Cylev L. M.: *Ž. fiz. chim.* 36, 1353 (1962).
- [28] Panov A. S., Kulikov P. S., Cylev L. M.: *Ž. fiz. chim.* 37, 169 (1963).

- [29] Sokolov V. I., Popel S. I.: *Poverch. javlenija v rasplavach vznikajuščich na tverdyh telach.* str. 216, Načik 1965.
- [30] Popel S. I., Derjabin A. A., Saburov L. N., Tarchamov.: Tr. Ural. Nauč.-Issled. Inst. Čern. Met. 12, 92 (1971).
- [31] Dymov V. V., Bajdov V. V., Sb. Tr. Centr. Nauč.-Issled. Inst. Čern. Met. 61, 78 (1968).
- [32] Sokolov A. N., Bajdov V. V., Kumin L. L., Dymov V. V.: Sb. Tr. Cent. Nauč.-Issled. Inst. Čern. Met. 74, 53 (1971).
- [33] Sokolov A. N., Bajdov V. V., Kumin L. L., Fiz. Chim. Elektrochim. Rasplav. Solj i Šlakov, [1], 299, (1969).
- [34] Eljutin V. P., Mitin B. S., Anisimov J. S.: Izv. Vysš. Učeb. Zaved. Cvet. Metal. 17, 42 (1974).
- [35] Tanutrov I. T., Kosteneckij V. P., Leontev G. I., Okunev A. I.: Zavod. Lab. 36, 1473 (1970).
- [36] Voronov V. A., Nikitin B. M.: Izv. Akad. Nauk ZSSR, Metal. 109 (1971).
- [37] Lee Y. E., Gaskell D. R.: Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Iron Steel 1970 (Pub. 1971) Pt. 1. str. 564.
- [38] Ezikov V. I., Čučmarev S. K.: Ž. fiz. Chim. 46, 2158 (1972).
- [39] Kawai Y., Mori K., Shizaishi H., Yamada N.: Tetsu To Hagane 62, 53 (1976).
- [40] Bashworth F., Adams J. C.: *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, Cambridge University Press 1883.
- [41] Ellefson B. S., Taylor N. W.: J. Amer. Ceram. Soc. 21, 193 (1938).
- [42] Wartenberg H. V., Wehner G., Saran E.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Fachgruppen II, 2, 73 (1936).
- [43] Maurach M. A., Mitin B. S., Rojtberg M. B.: Zavod. Lab. 33, 984 (1967).
- [44] Mukai K., Sakao M., Sano K.: Nippon Kinzoku Gakhaishi 31, 928 (1967).
- [45] Krinočkin E. V., Kuročkin K. T., Umrichin P. V.: Fiz. Chim. Poverch. Javlenij v Rasplavach, 197 (1971).
- [46] Ivaščenko J. N., Chilja G. P.: Prib. Techn. Exper. 1972, str. 208.
- [47] Goodwin H. M., Mailey R. D.: Phys. Rev. 26, 28 (1908).
- [48] Sauerwald F.: Z. anorg. Chem. 135, 255 (1924); 157, 117 (1926); 161, 51 (1927); 203, 156 (1932).
- [49] Plüss H.: Z. anorg. Chem. 93, 1 (1915).
- [50] Lewis A. J.: Proc. Phys. Soc., London 48, 102 (1936).
- [51] Bloom H., Harrap B. S., Heymann E.: Proc. Roy. Soc. A 194, 237 (1948).
- [52] Harrap B. S., Heymann E.: Trans. Faraday Soc. 51, 259 (1955).
- [53] Frame J. P., Rhodes E., Ubbelohde A. R., Trans. Faraday Soc. 55, 2039 (1959).
- [54] Langhammer H. J., Gech H. G.: Arch. Eisenhüttenw. 38, 691 (1967).
- [55] Wood A. R.: J. Soc. Glass Technol. 16, 43 (1932).
- [56] Cohn W. M.: Ber. Deutsch. Keram. Ges. 15, 551 (1934).
- [57] Hunter R. G.: J. Amer. Ceram. Soc. 17, 121 (1934).
- [58] Mackenzie J. D.: J. Chem. Phys. 24, 925 (1956); 25, 187 (1956).
- [59] Mackenzie J. D.: J. Phys. Chem. 63, 1875 (1959).
- [60] Mackenzie J. D.: U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. AD 1969, No 701746.
- [61] Riebling E. F.: J. Chem. Phys. 39, 1889 (1963).
- [62] Šašek L.: Zb. Vys. Šk. Chem.-Technol. v Praze, Chem. Technol. Silik. 16, 61 (1975).
- [63] Procházka J., Meissnerová H., Šašek L.: Zb. Vys. Šk. Chem.-Technol. v Praze, Chem. Technol. Silik. 16, 95 (1975).
- [64] Hošková V., Meissnerová H., Šašek L.: Zb. Vys. šk. chem.-technol. v Praze, Chem. Technol. Silik. 16, 131 (1975).
- [65] English S.: J. Soc. Glass Tech. 8, 205 (1924).
- [66] Volarovič M. P., Tolstoj D. M.: J. Soc. Glass Tech. 18, 201 (1934).
- [67] Rait J. R., Hay M. H.: J. Tech. Coll. Glasgow 4, 252 (1938).
- [68] Preston E.: J. Soc. Glass Technol. 12, 45 (1938).
- [69] Rait J. R.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 40, 157 (1941).
- [70] Bockris J. O'M., Lowe D. C.: J. Sci. Instr. 30, 403 (1953).
- [71] Bockris J. O'M., Mackenzie J. D., Kitchener J. A.: Trans. Faraday Soc. 51, 1734 (1955).
- [72] Li P. C., Ghose A. C., Su G. J.: Phys. Chem. Glasses 1, 202 (1960).
- [73] Li P. C., Ghose A. C., Su G. J.: J. Amer. Ceram. Soc. 45, 83 (1962).
- [74] Jones G. O., Barlett H. B.: J. Inst. Met. 81, 145 (1952).
- [75] Lillie H. R.: J. Amer. Ceram. Soc. 12, 516 (1929); 22, 367 (1939).

- [76] Babcock C. L.: J. Amer. Ceram. Soc. 17, 329 (1934).
- [77] Karpačev S., Stromberg A.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 222, 78 (1935).
- [78] Yao T. P., Kondic H. J.: Inst. Met. 81, 17 (1952).
- [79] Yao T. P.: Giesserei Tech. Wiss. Beih. 16, 837 (1956).
- [80] Lorenz R., Höchberg A.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 94, 317 (1916).
- [81] Stott V. H.: Proc. Phys. Soc., London 45, 530 (1933).
- [82] Towers H., Kay J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 49, 341 (1950).
- [83] Andrade E. N., Dobbs E. R.: Proc. Roy. Soc., London A 211, 12 (1952).
- [84] Janz G. J.: Mac Intyre D. E., Ann. N. Y. Acad. Sci. 79, 761 (1962).
- [85] Hopkins M. R., Toye T. C.: Proc. Phys. Soc., London 63B, 773 (1950).
- [86] Barfield R. N., Kitchener J. A.: J. Metals 6, 1060 (1954); J. Iron Steel Inst. (London) 180, 324 (1955).
- [87] Janz G. J., Saegusa F.: J. Electrochem. Soc. 110, 452 (1963).
- [88] Miščenko V. J., Vjacin G. P., Kriševac M. I., Rusakov J. N.: Zb. Nauč. Tr. Čeljabinsk. Politech. Inst. No 93, 35 (1971).
- [89] Skrbabin V. G., Novochackij I. A.: Ž. fiz. chim. 46, 2759 (1975).
- [90] Gojchman V. J., Knigin G. Ch.: Zavod. Lab. 34, 313 (1968).
- [91] Urbain G., Auvray P.: C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. 268, 8 (1969).
- [92] Kimura T.: Jap. J. Appl. Phys. 8, 1397 (1969).
- [93] Saringjuljan R. S., Kostanjan K. A.: Arm. Chim. Ž. 22, 1043 (1969).
- [94] Makarov I. A., Bulavin I. A.: Tr. Mosk. Chim.-Technol. Inst. No 59, 177 (1969).
- [95] Bottinga Y., Weill D.: Amer. J. Sci. 272, 438 (1972).
- [96] Renie M. S., Howat D. D., Jochen P. R.: 3. S. Afr. Inst. Mining—Met. 73, 1 (1972).
- [97] Kunaev A. M., Volejnik V. V., Šabdanov B. A., Iljev A. A., Konovalov G. P., Faib L. S., Golubyč G. K.: Zavod. Lab. 38, 1000 (1972).
- [98] Gorčinskij O. A., Grigorenko G. M., Lakomskij V. I., Ždanovskij A. A.: Probl. Spec. Elektrometall. 4, 102 (1976).
- [99] Bockris J. O'M., Kitchener J. A., Davies. A. E.: Trans. Faraday Soc. 48, 75, 536 (1952).
- [100] Kostanjan K. A., Saakjan K. S.: Arm. Chim. Ž. 19, 643 (1966).
- [101] Kostanjan K. A., Erzcnkjan E. A.: Dokl. Akad. Nauk Arm. SSR 43, 279 (1966).
- [102] Kostanjan K. A., Erzcnkjan E. A.: Arm. Chim. Ž. 20, 358 (1967).
- [103] Kostanjan K. A., Erzcnkjan E. A., Lorjan J. G.: Stekloobraznoje sostojanije 5, 206 (1970).
- [104] Kostanjan K. A., Šachmuradjan G. T.: Arm. Chim. Ž. 28, 692 (1975).
- [105] Kostanjan K. A., Geokčjan O. K.: Arm. Chim. Ž. 21, 230 (1968).
- [106] Erzcnkjan E. A., Kostanjan K. A.: Arm. Chim. Ž. 22, 103 (1969).
- [107] Kostanjan K. A., Erzcnkjan E. A.: Arm. Chim. Ž. 23, 211 (1970).
- [108] Kirakosjan S. Š.: Zb. Nauč. Rab. Aspir. Soiskatelej Nauč.-Issled. Inst. Kamnja Silikatov No 6, 241 (1971).
- [109] Tickle R. E.: Phys. Chem. Glasses 8, 101, 113 (1967).
- [110] Masahiro A., Masajasu A.: Nippon Kinzoku Gakhaishi 33, 498 (1969).
- [111] Yanagase T., Suginochara J., Ikeda K.: Nippon Kinzoku Gakhaishi 33, 448 (1969).
- [112] Šeludjakov L. N., Izotova E. T.: Tr. Inst. Chim. Nauk AN SSSR 43, 76 (1976).
- [113] Šaškin V. S., Gribkova V. I., Maximov N. N.: Opt.-Mech. Prom. 1, 35 (1977).
- [114] Bockris J. O'M., Mellors G. W.: J. Phys. Chem. 60, 1321 (1956).
- [115] Inouye G., Tomlinson J. W., Chipman J.: Trans. Faraday Soc. 49, 796 (1953).
- [116] Dancy E. A., Derge G. J.: Trans. Met. Soc. AIME 236, 1642 (1966).
- [117] Toropov N. A., Brjancev B. A.: Železito-magnez. šlaki kotlaskovo poluoostrova, AN SSSR, Kofskij Filial, Gornomet. Inst. 1966, str. 10.
- [118] Engell H. J., Vygen P.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 5 (1968).
- [119] Degtarev V. S., Rezničenko V. A., Denisov S. I., Zobov E. I., Nerubaščenko V. V.: Zavod. Lab. 35, 64 (1969).
- [120] Hirašima H., Jošida T.: Jogyo Kyokai Shi 80, 75 (1972).
- [121] Morinaga K., Suginochara J., Yanagase T., Nippon Kinzoku Gakhaishi 39, 1312 (1975).
- [122] Pokrovskij V. V., Kalmykov V. A., Agejev P. J., Kosyč H. G. N., Sveškov J. V.: Tr. Leningr. Politech. Inst. No 304, 13 (1970).
- [123] Kato M.: Nagoya Kogyo Gijuten Shikesho Hokoku 22, 305 (1973).
- [124] Nerestenko S. V., Andronov V. N.: Izv. Vysš. Učeb. Zaved. Čern. Met. 1974, 40.

- [125] Kaljadina S. A., Sultanova I. G., Eršov V. A.: Tr. Leningr. Nauč.-Issled. i Proekt. Inst. Osnova. Chim. Prom. 24, 46 (1976).
- [126] Žmojdin G. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. 69 (1970).
- [127] Mitchell A., Cameron J.: Met. Trans. 2, 3361 (1971).
- [128] Eljutin V. P., Mitin B. S., Nagibin J. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 7, 880 (1971); 8, 477 (1972).
- [129] Tomlinson J. W.: *The physical Chemistry of Melts*, str. 22, Inst. Mining Metal., London 1953.
- [130] van Arkel A., Flood H., Bright D.: Canad. J. Chem. 31, 1009 (1953).
- [131] Lore J. D., Ward M. E., Richards H. L., Steward J. H.: Report 1975, Y-DA 6375, 15 pp, Avail. NTIS.
- [132] Segers L., Fontana A., Winand R.: Silic. Ind. 40, 341 (1975).
- [133] Gerasimova I. S., Basilevskij V. M., Tarasova G. P., Kasjanova N. M.: Nauč. Tr. Nauč.-Issled. i Proekt. Inst. Splavov i Obrabotki Cvet. Met. 46, 1975.
- [134] Adam N. K.: *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3. vyd. Oxford University Press, London 1941.
- [135] Adamson A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, 2. Vyd. John Wiley and Sons, London 1967.
- [136] Harkins W. D.: *The Physical Chemistry of Surfaces*, Reinhold, New York 1952.
- [137] Janz G. J., Wong J.: Lakshminarayanan G. R., Chem. Instrum. 1, 261 (1969).
- [138] Kostikov V. I., Maurach M. A., Mitin B. S., Peňkov I. A., Sverdlov G. M.: Zb. Mosk. Inst. Stali Splavov No 49, 106 (1968).
- [139] Eljutin V. P., Kostikov V. I., Maurach M. A., Mitin B. S., Peňkov I. A.: Poverch. Javlenija v rasplavach 155, 1968.
- [140] Lecrenier A., Bull. Soc. Chim. Belg. 33, 119 (1924); 34, 27 (1925).
- [141] Appen A. A.: Trans. opt. Inst., Leningr. 13, (1938), res. paper No. 110; Ž. fiz. chim. 26, 1131 (1952).
- [142] Wartenberg H. V., Wehner G., Saran E.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl., Fachgr. II., 2, 65 (1936).
- [143] Calverly: Proc. Phys. Soc. B 70, 1040 (1957).
- [144] Tillotson E. W.: Industr. Engng. Chem. 3, 631 (1911); 4, 651 (1912).
- [145] Griffith A. A.: Trans Roy. Soc. A 22, 163 (1921).
- [146] McNally R. N.: Yeh H. C., Balasubramanyan N., J. Mater. Sci. 3, 136 (1968).
- [147] Ellefson B. S., Taylor N. W.: J. Amer. Ceram. Soc. 21, 205 (1938).
- [148] Popel S. I., Esin O. A., Geld P. V.: Dokl. An SSSR 74, 1097 (1950).
- [149] Esin O. A.: Dokl. AN SSSR 75, 227 (1950); 83, 235, 431, 813 (1952).
- [150] Kozakevič P., Urbain G., Sage: J. Iron Steel Inst. 186, 167 (1957); Rev Metall 52, 161 (1955); Iron Coal Tr. Rev. 170, 963 (1955).
- [151] Mori K., Fujimura H.: Tetsu To Hagane 41, 495 (1955).
- [152] Krušina J.: Hutn. Listy 26, 625, 783 (1971).
- [153] Krušina J.: Hutn. Listy 27, 622 (1972).
- [154] Krušina J.: Hutn. Listy 29, 41 (1974).
- [155] Montilo I. A.: Tr. Ural. Nauč.-Issled. Proekt. Inst. Medn. Prom. 401, 1965.
- [156] Minova S., Yamada N., Kato M., Mishizaki K.: Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku 17, 127 (1968).
- [157] Mitin B. S., Gric E. F.: Ž. fiz. chim. 51, 268 (1977).
- [158] Pokrovskij V. V., Kalmykov V. A., Kajalova S. S., Bajkova G. V., Agejev P. J.: Poverch. javlenija v rasplavach, 269, 1968.
- [159] Borodulin E. K., Popova E. A., Michajlikov S. V.: Fiz. chim. poverch. javlenij pri vys. temp., 224, 1971.
- [160] Loeffler j.: Glastechn. Ber. 46, 227 (1973).
- [161] Kovalenko A. M., Novochatskij I. A., Petrov A. K., Eršov R. S.: Fiz. chim. poverch. javlenij v rasplavach, 186 m 1971.
- [162] Akhtar S., Cable M.: Glass Technol. 9, 145 (1968).
- [163] Davis H. M., Bartell: Analyt. Chem. 20, 1182 (1948).
- [164] Norton F. H., Kingery W. D.: Progress Rep. NYO, 3141, 3145, Atomic Energy Commission.
- [165] Washburn E. W., Shelton G. R., Libman F. E.: Bull. Ill. Engng. Exp. Sta. 140, 1924.
- [166] Harrison W. N., Moore D. G.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 21, 337 (1938).
- [167] Babcock C. L.: J. Amer. Ceram. Soc. 23, 12 (1950).
- [168] Shartsis L., Smock A. W.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 38, 241 (1947).

- [169] Shartsis L., Spinner S., Smock A. W.: J. Res. nat. Bur. Stand. 40, 61 (1948).
- [170] Štěpita M.: Čs. patent 125 644, 21. 5. 1966.
- [171] Ejima A., Shimoji M.: Trans. Faraday Soc. 66, 99 (1970).
- [172] Eljutin V. P., Mitin B. S., Nagibin J. A.: Zavod. Lab. 37, 194 (1971).
- [173] Zubarev J. V., Mitin B. S., Niščeta V. V., Semenenko J. P.: Ž. fiz. chim. 50, 461 (1976).
- [174] Holeczy J., Bodnár L., Tomášek K.: Hutn. Listy 27, 201 (1972).
- [175] Boni R. E., Derge G.: J. Metals, N. Y., 55 (1956).
- [176] Perminov A. A., Popel S. I., Smirnov N. S.: Poverch. javlenija v rasplavach vznikajuščich na tverdyh telach, s. 574, Nalčik 1965,
- [177] Popel S. I., Sokolov V. I., Esin O. A.: Ž. fiz. chim. 43, 3175 (1969).
- [178] Perminov A. A., Mirova T. V., Popel S. I.: Ž. prikl. chim. (Leningr.) 44, 1033 (1971).
- [179] Sharma S. K., Philbrook W. O.: Ser. Met. 4, 107 (1970).
- [180] Sharma S. K., Philbrook W. O.: Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Iron Steel 1970 (Pub. 1971) Pt. 1, str. 569.
- [181] Ikeda K., Suginochara Y., Yanagase T.: Nippon Kinzoku Gakkaishi 31, 547 (1967).
- [182] Šásek L., Kosa S.: Silikáty 14, 75 (1970).
- [183] Sovkov N. E., Dejev V. I.: Ž. fiz. chim. 46, 1573 (1972).
- [184] Nikolov T., Atanasov S., Ljakov N., Draganov N.: God. Visš. Chimikotechnol. Inst. Sofia 14, 147 (1967).
- [185] Naryškin I. I., Petrov B. V., Josimovič V. L.: Tr. Leningr. Politech. Inst. No 304, 9 (1970).
- [186] Voronov V. A., Nikitin B. M.: Teor. Met. Processov No 1, 62 (1972).
- [187] Iščanov T. K., Suškov K. V.: Metallurgia i Metallovedenie 81 (1974).
- [188] Bobkova O. S., Petuchov V. S., Nikitina N. G.: Poverch. javlenija v rasplavach, str. 234, 1968.
- [189] Špilrajn E. E., Jakimovič K. A., Cicarkin A. F.: Teplofiz. Vys. Temp. 11, 1001 (1973).