

ELEKTRICKÁ VODIVOST SKEL SOUSTAVY $\text{SiO}_2\text{—PbO—BaO—K}_2\text{O—Na}_2\text{O}$

LADISLAV ŠAŠEK, NGUYEN VAN TU

Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha

Došlo 15. 9. 1982

Metodou plánovaného faktorového experimentu byly stanoveny regresní rovnice, umožňující výpočet teplotní závislosti měrné elektrické vodivosti z chemického složení skel. Z regresních koeficientů byly dále určeny faktory, které kvantitativně vyjadřují změnu měrné elektrické vodivosti při záměně 1 hmot. % oxidu křemičitého jiným oxidem. Příslušná změna měrné elektrické vodivosti je vyjádřena teplotou, o kterou je nutno sklovinu ohřát nebo ochladit, aby byla zachována původní hodnota měrné elektrické vodivosti, kterou sklovina vykazovala před záměnou oxidů.

ÚVOD

Postupný přechod na elektrické tavení skla vyžaduje dokonalé znalosti elektrických vlastností sklovin za vysokých teplot. Technologie elektrického tavení má řadu výhod oproti technologii tavení ve standardních pecích s horním ohřevem. Kromě vysoké tepelné účinnosti elektrických tavicích pecí, vyšších tavicích výkonů a možností použití dokonalých regulací tavicího procesu je velkou předností skutečnost, že vzhledem k zakládání kmene po celé hladině skloviny se zamezuje tékání taviv, což u olovnatých skel je velmi důležitý faktor. Touto technologií se tudíž zamezuje technologické ztráty ve formě odtěkaného oxidu olovnatého a současně je řešena i otázka zlepšení životního prostředí v okolí sklárny.

Kromě přímého využití elektrické vodivosti skloviny v praxi při technologii tavení, je možno z vodivostních dat usuzovat i na strukturní uspořádání skelné mřížky, modifikované různými ionty. Hodnoty měrné elektrické vodivosti lze proto využít i k nepřímému sledování struktury skelných materiálů. Práce je zaměřena na stanovení výpočtových vztahů, ze kterých bude možno tyto hodnoty přímo vypočítat z chemického složení skel. V oblasti olovnatých skel tato problematika nebyla dosud řešena.

TEORETICKÁ ČÁST

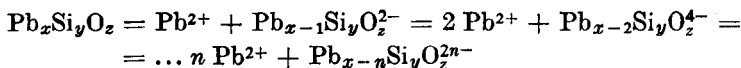
Podstata elektrické vodivosti skel

Přehled o mechanismu elektrické vodivosti sklotvorných tavenin uvádí Bockris [1], [2], [3], Mackenzie [4], Peyches [5], Stevels [6] a Mjuller [7]. V uvedených pracích se uvádí, že elektrická vodivost sklotvorných tavenin má iontový charakter, o čemž svědčí kladný tepelný koeficient elektrické vodivosti a její shoda s elektrickou vodivostí koncentrovaných roztoků solí a roztavených elektrolytů. Přehled o elektrické vodivosti sklotvorných tavenin uvádí Müller [8], konstatuje, že iontovou vodivost v obecném smyslu nejlépe vysvětluje Frenkel [9]. Autor se dívá na vodivostní pochod jako na výměnu místa iontů. Podle Frenkelovy teorie dutin nejsou všechny dutiny ve skelné mřížce obsazeny částicemi. Některé dutiny jsou tzv. prázdné. Tyto dutiny mohou být obsazeny některým ze sousedních iontů.

Tím však vznikne nová dutina na místě, kde byl před tím ion. Předpokládá se, že putují jen pohyblivější kladné ionty, a to neuspořádaně. Teprve zavedením elektrického pole se tento pohyb usměrní, ionty se potom pohybují ve směru elektrického proudu, dutiny směrem opačným. Vztah mezi volným objemem a elektrickou vodivostí binárních a ternárních křemičitých sklovin byl sledován v práci [10]. Bylo zjištěno, že měrná elektrická vodivost dvousložkové litné skloviny je vyšší než skloviny draselné. Tato skutečnost je diskutována z hlediska volného objemu, připadajícího na jeden vodivý ion ve sklovině. Na jeden litný ion připadá ve sklovině (20 mol. % Li_2O , 80 mol. % SiO_2) při 1400 °C volný objem (V_{Li^+}) = 57 nm³ a na jeden draselný ion ve sklovině stejného chemického složení (V_{K^+}) = 206 nm³, tedy pro draselný ion je volný objem větší. Autoři vypočetli podíl volného objemu připadajícího na jednotku objemu iontů Li^+ a K^+ a zjistili, že tato hodnota pro ion Li^+ činí 2,9 a pro ion K^+ 2,09. Porovnáním podílů měrných vodivostí litné a draselné skloviny (1,388) s podílem hodnot 2,9 : 2,09 (1,385) bylo zjištěno, že poměr volného objemu V_{Li^+} a objemu iontu V_i je přímo úměrný měrné elektrické vodivosti sklovin.

vliv chemického složení na měrnou elektrickou vodivost olovnaté skloviny

Elektrickou vodivost taveniny v binárním systému $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ zkoumali různí autoři [11], [12], [13]. Naměřené hodnoty se však liší. Proto v poslední době Bobilev a Anfilogov [14] prováděli systematický výzkum závislosti elektrické vodivosti na složení v celém rozsahu této soustavy a vysvětlovali mechanismy elektrické vodivosti na základě polymerované rovnováhy v taveninách křemičitanů [15]. Autoři předpokládali, že za přítomnosti vysokých nábojů S_i^{4+} musí mít taková tavenina vlastnosti koncentrovaných roztoků polyelektrolytů. Disociaci molekul $\text{Pb}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ lze si představit následovně:



V tavenině $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ existují tři možné strukturní polohy kationtů Pb^{2+} :

1. Pb^{2+} v částečně ionizované molekule polyelektrolytů $\text{Pb}_x\text{Si}_y\text{O}_z$,
2. ionty Pb^{2+} v okružení iontů O^{2-} ,
3. ionty Pb^{2+} vznikající následkem disociace polyelektrolytu.

Výsledky výzkumu ukázaly, že mechanismus elektrické vodivosti je různý a závisí na obsahu SiO_2 . V intervalu od 0 do 25 mol. % SiO_2 molární elektrická vodivost i pohyblivost iontů jsou konstantní. To lze vysvětlit na základě vysokého volného obsahu oxidu olovnatého. Rozdělení iontů volného oxidu olovnatého je takové, že vzdálenost mezi dvěma sousedními polohami (poloha 1) nepřekročí vzdálenost jednotlivého skoku iontů — nositelů proudu Pb^{2+} , přítomnost molekul polyelektrolytů neovlivňuje tuto migraci. Důležitým ověřením tohoto předpokladu je, že molární elektrická vodivost taveniny v tomto obsahu je stejná jako v čistém oxidu olovnatém.

V obsahu SiO_2 od 30 do 45 mol. % na izotermách molární elektrické vodivosti existují maxima, výška maxim roste s teplotou, což je důsledkem disociace polyelektrolytů $\text{Pb}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ v tavenině, neboť tím vzniká velké množství iontů Pb^{2+} . V soustavách bohatších na PbO byla disociace potlačena přítomností velkého množství volného oxidu olovnatého.

V intervalu od 40 do 60 mol. % SiO_2 nastává silné snížení molární elektrické vodivosti. Zmenšují se rozměry oblastí zaujímajících volný oxid olovnatý a efektiv-

ní plocha v tavenině, přes kterou je možná migrace Pb^{2+} (podle mechanismu pro čistý oxid olovnatý) se zmenšuje.

V oblasti nad 60 mol. % SiO_2 mechanismus přenosu proudu je podobný děrovému mechanismu přenosu proudu v iontových krystalech.

Ze sledování vlivu oxidů RO na elektrickou vodivost vyplynulo, že oxidy RO se podílejí na zvýšení elektrického odporu při záměně za Na_2O takto:



Grečanik a Fajnberg [16] zjistili, že v binárních olovnatokřemičitých sklech jsou nositeli proudu ionty olova, ve třísoložkových sodno-olovnato-křemičitých sklech určují vodivost ionty sodíku, ačkoli ionty olovnaté jsou přítomny rovněž. Jestropev [17] se zabýval studiem elektrické vodivosti soustavy $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—PbSiO}_3\text{—SiO}_2$. Elektrická vodivost této soustavy je v podstatě dána obsahem Na_2O ve sklovině. Čím vyšší je obsah Na_2O ve sklovině, tím vyšší je jeho elektrická vodivost.

Hughes a kol. [18] provedli měření iontového přenosu v sodno-olovnato-křemičitém skle a zjistil, že v olovnatokřemičitých sklech roste se zvýšeným obsahem vody i elektrická vodivost a prudce stoupá při zvýšení obsahu Na_2O nad 10 %.

Sarigjulan a Konstanjan [19] zjistili z rozboru čar stejných měrných odporů při konstantních teplotách 500 až 1000 °C, že při náhradě SiO_2 oxidem olovnatým se měrný odpor nepatrně snižuje, jeho maximální snížení nastává při náhradě oxidem draselným. Molární objemy skel závisí v podstatě na obsahu K_2O , zatím co vliv PbO je nepatrný. Na rozdíl od iontů draslíku může olovo vstupovat do struktury kovalentní mřížky skla. Oxid olovnatý má na vodivost podstatně větší vliv než oxidy ostatních dvojmoenných kovů s iontovými poloměry podobnými poloměru olova.

Snížení elektrické vodivosti skel obsahujících draslík při zavedení olovnatého oxidu (při konstantní dynamické viskozitě) je možné vysvětlit malým podílem bezprostředního vlivu olova na elektrickou vodivost a určitým brzdícím vlivem na ionty draslíku.

Masanari Mikoda [20] zkoumal vliv krystalizace na elektrickou vodivost soustavy $\text{R}_2\text{O—RO—PbO—SiO}_2$. Sklo bylo taveno z těchto surovin v mol. %: 42,7 SiO_2 (opticky čistý), 26,1 PbO , 2,6 KNO_3 , 6,7 Na_2CO_3 , 1,8 Li_2CO_3 , 8,4 MgO , 7,2 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Tavení bylo prováděno v platinovém kelímku při teplotě 1200 °C po dobu 3 h. Utavené sklo bylo udržováno v elektrické peci při teplotách 760, 660, 610 a 560 °C po dobu 10 h. V tomto skle byla stanovena existence krystalické fáze PbSiO_3 . Autor měřil elektrickou vodivost tohoto skla a zjistil její zvýšení. Aktivační energie elektrické vodivosti se při tom snížila. Autor použil diferenční termickou analýzu, rentgenovou analýzu a optické metody k určení poměru krystalické a skelné fáze a vysvětlil zvýšení elektrické vodivosti zvýšením koncentrace alkalických iontů ve skelné fázi.

Mechanismus elektrické vodivosti olovnatých skel je složitý. Pro praktické účely je třeba najít rovnici vyjadřující závislost elektrické vodivosti na chemickém složení a teplotě, aby při případné záměně chemického složení mohly být hodnoty elektrické vodivosti těchto skel zjištěny jednoduchým výpočtem z chemického složení. V tomto směru je proto vlastní experimentální práce zaměřena.

Metody měření elektrické vodivosti

Pro měření měrné elektrické vodivosti sklovin jsou v literatuře doporučované různé můstkové metody, při kterých je měření ohmické složky skloviny dosti komplikované a nepřesné. Proto byla vyvinuta čtyřbodová sondová metoda, která

uvedené potíže eliminuje [21]. Podrobný popis metody i přístroje je uveden v práci [22], včetně matematických vztahů pro vyjádření teplotní závislosti elektrické vodivosti křemičitých sklovin.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Definice výchozích podmínek

Vyšetřování vlivu chemického složení na měrnou elektrickou vodivost olovnatých skel bylo provedeno metodou plánovaných experimentů. Rozpětí chemického složení bylo u jednotlivých oxidů následující: PbO (18 až 24 hmot. %), BaO (3 až 7 hmot. %), K₂O (5 až 10 hmot. %), Na₂O (3 až 5 hmot. %). Provedení faktorového experimentu bylo shodné jako v práci [23]. Složení pokusných skel, jakož i skel ověřovacích je uvedeno v tab. I.

Tabulka I

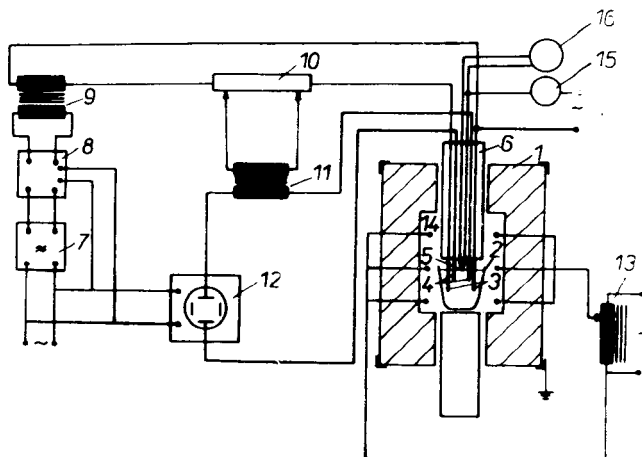
Chemické složení pokusných a ověřovacích skel

Označení skla	Obsah jednotlivých oxidů ve hmot. %				
	PbO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂
1	18	3	5	3	71
2	24	3	5	3	65
3	18	7	5	3	67
4	18	3	10	3	66
5	18	3	5	5	69
6	24	7	5	3	61
7	18	7	10	3	62
8	18	3	10	5	64
9	24	3	5	5	63
10	24	3	10	3	60
11	18	7	5	5	65
12	18	7	10	5	60
13	24	3	10	5	58
14	24	7	5	5	59
15	24	7	10	3	56
16	24	7	10	5	52
* 17	20	4	8	4	64
* 18	19	5	9,5	3,5	63
* 19	21	5	7,5	4	62,5

*) Ověřovací skla.

Měření elektrické vodivosti

Pro měření měrné elektrické vodivosti olovnatých sklovin za vysokých teplot byl použit přístroj, který umožňuje přímé měření měrné elektrické vodivosti bez zkreslení naměřených hodnot přechodovými polarizačními odpory. Schéma přístroje je uvedeno na obr. 1. Podrobný popis měření a vyhodnocení naměřených dat je uvedeno v práci [22]. Při měření pod teplotou liquidus bylo nebezpečí ovlivnění naměřených hodnot krystalizací skloviny a při teplotách nad 1450 °Ctékáním vodivých složek skloviny.



Obr. 1. Schéma zařízení na měření elektrického odporu tavenin čtyřbodovou — sondovou metodou, 1 — elektrická, síťová pec, 2 — tavicí nádoba (pro skloviny se používá materiál Pt 20 % Rh), 3 — dvě proudové platinové elektrody, 4 — dvě napětové — indikační elektrody, 5 — termočlánek, 6 — žárovzdorné pouzdro elektrody, 7 — generátor střídavého proudu s kmitočtem 1 000 Hz, 8 — zesilovač, 9 — izolační transformátor, 10 — bezindukční a bezkapacitní potenciometr (např. odporová dekáda), 11 — kompenzační transformátor, 12 — indikátor nulového napětí (osciloskop nebo elektronkový milivoltmetr) s vysokým vstupním odporem, 13 — autotransformátor, 14 — odporové topné tyče (síťy), 15 — střídavý ampérmetr, 16 — stejnosměrný milivoltmetr.

Vyhodnocení naměřených dat

Z naměřených hodnot měrné elektrické vodivosti v závislosti na teplotě byly metodou nejmenších čtverců vypočítány konstanty a_i a b_i z rovnice $\log \sigma = a + \frac{b}{T}$.

Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce II. Z konstant a_i a b_i pro 16 pokusných skel byly vypočteny regresní rovnice (2) a (3), vyjadřující závislost těchto konstant na chemickém složení skla. Výsledné regresní rovnice pro konstanty a a b jsou uvedeny níže včetně regresních koeficientů vyšších interakcí. Z těchto regresních rovnic byly zpětně pro pokusná skla 1 až 16 vypočítány konstanty a_i a b_i z chemického složení pokusných skel. Vypočtené hodnoty jsou pro srovnání s hodnotami experimentálními uvedeny v tabulce II.

Regresní rovnice pro výpočet konstant a a b z rovnice

$$\log \sigma = a + \frac{b}{T} \quad (1)$$

jako funkce x_j jsou stanoveny z úplného faktorového pokusu 2^4 a obsahují proto nejen vliv jednotlivých oxidů, ale též i vliv všech interakcí (viz vztah (2) a (3)). Pro větší přehlednost jsou jednotlivé interakce zapsány zkrácenou formou např. $x_1x_2 = x_{12}$ atd.

$$\begin{aligned} a = & 1,543\ 89 + 0,099\ 98x_1 + 0,015\ 59x_2 + 0,063\ 938x_3 + 0,072\ 98x_4 - \\ & - 0,020\ 59x_{12} - 0,08\ 938x_{13} - 0,026\ 28x_{14} + 0,041\ 85x_{23} - \\ & - 0,001\ 13x_{24} - 0,013\ 87x_{34} - 0,023\ 42x_{123} + 0,005\ 42x_{124} + \\ & + 0,052\ 89x_{134} - 0,022\ 39x_{234} + 0,011\ 05x_{1234} \end{aligned} \quad (2)$$

Tabulka II

Hodnoty konstant a a b z rovnice $\log \sigma = a + \frac{b}{T}$ pro pokusné skloviny 1 až 16 faktorového pokusu 2^a a ověřovací skloviny 17 až 19 pro teplotní interval 1 000 až 1 450 °C

Označení skla	a_i		b_i	
	naměřené	vypočtené	naměřené	vypočtené
1	1,1804	1,180 54	—4 547,10	—4 523,29
2	1,7006	1,700 60	—5 243,96	—5 268,41
3	1,0684	1,068 48	—4 259,76	—4 264,24
4	1,4234	1,423 40	—4 320,12	—4 295,65
5	1,4589	1,458 90	—4 463,55	—4 487,35
6	1,6225	1,622 50	—4 968,80	—4 943,99
7	1,7063	1,706 29	—4 584,07	—4 607,88
8	1,5682	1,568 16	—3 992,09	—4 016,55
9	1,6849	1,684 10	—4 493,87	—4 469,32
10	1,5123	1,512 30	—4 103,65	—4 127,45
11	1,4545	1,454 60	—4 343,36	—4 318,90
12	1,6911	1,691 09	—3 962,18	—3 938,36
13	1,6976	1,697 69	—3 945,70	—3 921,88
14	1,6693	1,669 30	—4 332,16	—4 355,97
15	1,5533	1,553 26	—3 907,76	—3 883,29
16	1,7104	1,710 42	—3 932,90	—3 957,36
17	1,5987	1,505 70	—4 431,70	—4 295,86
18	1,5586	1,550 50	—4 292,50	—4 294,96
19	1,5438	1,543 89	—4 286,85	—4 337,50

$$b = -4337,5 - 28,46x_1 + 51,252x_2 + 243,94x_3 + 154,29x_4 + 29,555x_{12} + 149,52x_{13} + 35,541x_{14} - 54,422x_{23} - 10,689x_{24} - 19,272x_{34} + 25,786x_{123} - 50,658x_{124} - 137,679x_{134} + 24,535x_{234} - 33,109x_{1234} \quad (3)$$

Určení teplotních faktorů pro určitou hodnotu měrné elektrické vodivosti

Pomocí 16ti párů konstant a_i a b_i pro každé sklo byly vypočteny teploty odpovídající určitým hodnotám $\log \sigma$ (—1, —1,2, —1,6, —2). Výsledky těchto vypočtených hodnot jsou uvedeny v tab. III. Tyto hodnoty byly dále použity pro výpočet regresních koeficientů lineárních rozvojů a pro výpočet teploty odpovídající určité hodnotě měrné elektrické vodivosti z chemického složení skla. Výsledné regresní rovnice (4) až (7) jsou uvedeny níže. Z těchto nalezených regresních rovnic byly vypočteny hodnoty faktorů f_j , které vyjadřují vlivy těchto oxidů na nutnost snížení nebo zvýšení teploty ve °C skloviny, aby při záměně 1 hmot. % SiO₂ za daný oxid zůstala zachována hodnota elektrické vodivosti $\log \sigma = (-1, -1,2, -1,6, -2)$. Regresní rovnice lineárních rozvojů teplot pro různé hodnoty $\log \sigma$ byly stanoveny ve tvaru:

$$t(^{\circ}\text{C})_{\log \sigma = -1} = 1441,2 - 63,296x_1 - 27,78x_2 - 143,34x_3 - 113,2x_4 + 1,263x_{12} + 11,35x_{13} + 14,42x_{14} - 6,47x_{23} + 5,43x_{24} + 24,28x_{34} + 4,51x_{123} + 5,6x_{124} + 11,8x_{134} + 8,3x_{234} + 3,7x_{1234} \quad (4)$$

Tabulka III

Hodnoty teplot, při kterých pokusné skloviny vykazují určitou hodnotu logaritmu měrné elektrické vodivosti $\log \sigma = -1, -1,2, -1,6$ a $-2,0$

Označení skla	Teplota (°C)			
	Teplota logaritmu měrné elektrické vodivosti			
	—1	—1,2	—1,6	—2
1	1 812	1 637	1 362	1 157
2	1 669	1 535	1 316	1 142
3	1 786	1 605	1 323	1 115
4	1 510	1 374	1 156	989
5	1 542	1 406	1 186	1 017
6	1 621	1 487	1 169	1 098
7	1 421	1 304	1 113	964
8	1 271	1 169	987	846
9	1 401	1 285	1 095	947
10	1 360	1 240	1 046	895
11	1 497	1 363	1 149	984
12	1 199	1 097	931	800
13	1 189	1 089	924	794
14	1 350	1 237	1 052	908
15	1 257	1 146	966	827
16	1 178	1 078	915	787

$$t\text{ (°C)}_{\log \sigma = -1,2} = 1230,68 - 53,69x_1 - 26,55x_2 - 128,54x_3 - 100,3x_4 + \\ + 1,02x_{12} + 4,8x_{13} + 10,3x_{14} - 4,66x_{23} + 6,31x_{24} + \\ + 21,43x_{34} + 3,62x_{123} + 5,97x_{124} + 5,71x_{234} + \\ + 13,71x_{134} + 4,71x_{1234} \quad (5)$$

$$t\text{ (°C)}_{\log \sigma = -2} = 954,38 - 29,71x_1 - 18,94x_2 - 91,61x_3 - 68,98x_4 - \\ - 0,8x_{12} - 7,26x_{13} + 3,12x_{14} + 0,66x_{23} + 3,35x_{24} + \\ + 13,03x_{34} + 0,14x_{123} + 4,86x_{124} + 17,56x_{134} + \\ + 1,78x_{234} + 5,36x_{1234} \quad (6)$$

$$t\text{ (°C)}_{\log \sigma = -1,6} = 1111,88 - 39,15x_1 - 22,05x_2 - 107,18x_3 - 82,03x_4 - \\ - 0,18x_{12} - 2,97x_{13} + 5,73x_{14} - 1,24x_{23} + 3,98x_{24} + \\ + 16,46x_{34} + 1,53x_{123} + 5,43x_{124} + 16,54x_{134} + \\ + 3,18x_{234} + 5,13x_{1234} \quad (7)$$

Tabulka IV

Hodnoty faktorů f_j oxidů (PbO, BaO, K_2O a Na_2O) pro různé hodnoty $\log \sigma$ středové skloviny

Oxid	Hodnota f_j pro různé hodnoty $\log \sigma$			
	—1	—1,2	—1,6	—2
PbO	—21,10	—17,89	—13,05	—9,90
BaO	—13,89	—13,27	—11,03	—9,47
K_2O	—57,33	—51,41	—42,87	—36,40
Na_2O	—113,20	—100,27	—82,03	—68,98

Vypočtené hodnoty faktorů f_j pro jednotlivé oxidy jsou uvedeny v tab. IV.

Pro ověření platnosti nalezených regresních rovnic (2) a (3) byly proměřeny tři ověřovací skloviny označené pod číslem 17, 18 a 19 (sklovina středová). Výsledky ověřování jsou uvedeny v tab. V, VI a VII. K určení chyby měření bylo provedeno

Tabulka V

Hodnoty $\log \sigma$ změřené, vyrovnané a vypočtené z regresních rovnic z chemického složení skla pro ověřovací sklo č. 17

Teplota (°C)	$\log \sigma_{\text{změr.}}$	$\log \sigma_{\text{vyrov.}}$	$\log \sigma_{\text{vyp.}}$	$\Delta \log \sigma(\%)$
1 440	—0,9941	—0,9893	—1,0020	1,28
1 400	—1,0502	—1,0502	—1,0620	1,12
1 360	—1,1151	—1,1160	—1,1249	0,88
1 320	—1,1836	—1,1842	—1,1910	0,56
1 280	—1,2549	—1,2549	—1,2505	0,55
1 240	—1,3304	—1,3313	—1,3360	0,35
1 200	—1,4000	—1,4108	—1,4107	0,00
1 160	—1,4938	—1,4948	—1,4921	0,18

Tabulka VI

Hodnoty $\log \sigma$ změřené, vyrovnané a vypočtené z regresních rovnic z chemického složení skla pro ověřovací sklo č. 18

Teplota (°C)	$\log \sigma_{\text{změr.}}$	$\log \sigma_{\text{vyrov.}}$	$\log \sigma_{\text{vyp.}}$	$\Delta \log \sigma(\%)$
1 440	—0,9472	—0,9472	—0,9567	1,01
1 400	—1,0071	—1,0071	—1,0167	0,95
1 360	—1,0699	—1,0670	—1,0796	0,95
1 320	—1,1359	—1,1360	—1,1456	0,84
1 280	—1,2034	—1,2054	—1,2150	0,80
1 240	—1,2784	—1,2785	—1,2882	0,76
1 200	—1,3555	—1,3555	—1,3652	0,72
1 160	—1,4368	—1,4369	—1,4466	0,68

Tabulka VII

Hodnoty $\log \sigma$ změřené, vyrovnané a vypočtené z regresních rovnic z chemického složení skla pro sklo středové č. 19

Teplota (°C)	$\log \sigma_{\text{změr.}}$	$\log \sigma_{\text{vyrov.}}$	$\log \sigma_{\text{vyp.}}$	$\Delta \log \sigma(\%)$
1 440	—0,9627	—0,9565	—0,9882	3,0
1 400	—1,0140	—1,0185	—1,0481	2,9
1 360	—1,0780	—1,0812	—1,1120	3,2
1 320	—1,1460	—1,1473	—1,1790	2,6
1 280	—1,2170	—1,2164	—1,2490	2,6
1 240	—1,2990	—1,2895	—1,3230	2,5
1 200	—1,3700	—1,3660	—1,4000	2,4
11 600	—1,4530	—1,4476	—1,4830	2,4

čtyřnásobné, opakované měření středové skloviny. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. VIII. Z naměřených hodnot byla vypočtena kvadratická odchylka, která pro konstantu a činí $S_a^2 = 4,036 \cdot 10^{-4}$ a pro konstantu b $S_b^2 = 562,7$.

Tabulka VIII

Hodnoty konstant a a b z rovnice $\log \sigma = a + \frac{b}{T}$ pro středové sklo při opakovaném měření a natavení skla

Pořadové číslo měření	Hodnoty konstant	
	a	b
1	1,543 89	—4 286,85
2	1 562 00	—4 320,50
3	1,538 90	—4 335,89
4	1,583 20	—4 350,80

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Elektrická vodivost olovnatých sklovin má elektrolytický charakter, což znamená, že elektrický náboj je přenášen ionty. Elektrická vodivost je funkcí počtu iontů, zúčastňujících se transportu, velikosti jejich náboje, pohyblivosti a charakteru jejich vazby. Pohyblivost iontů se snižuje se zvětšujícím se poloměrem iontů a se vzrůstající viskozitou skloviny. Dále pohyblivost iontů ovlivňuje brzdící vliv přitažlivých sil mezi kationty a anionty strukturní sítě. Naměřené hodnoty elektrické vodivosti a výsledky ze stanovených regresních rovnic tuto skutečnost potvrzují. PbO a BaO snižují viskozitu skloviny, proto zvyšují i její vodivost. Jinak ionty Pb^{2+} a Ba^{2+} mají velký poloměr a tím brzdí pohyb iontů draselných (K^+ a Na^+). Ve sledované soustavě byly určeny krystalické fáze tridymit a sanbornit, které neobsahují alkalické ionty. To znamená, že veškeré alkalické ionty zůstávají ve skelné fázi. Proto se elektrická vodivost u částečně zkrystalovaných sklovin příliš neměnila. Stanovené regresní rovnice pro elektrickou vodivost platí tudíž i když nastane částečná krystalizace ve sklovině.

Naměřené hodnoty elektrické vodivosti

Teplotní závislost u všech sledovaných sklovinách splňovala jednoduchý vztah (1)

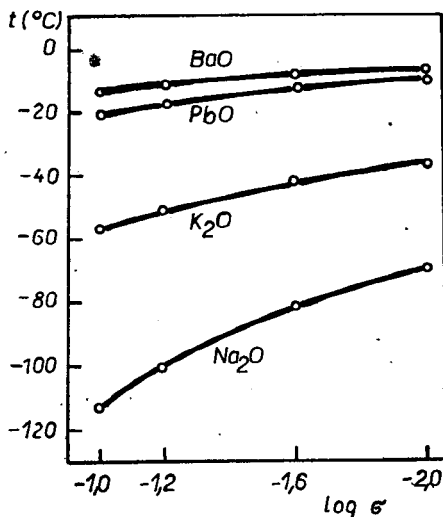
$$\log \sigma = a + \frac{b}{T}.$$

Určené regresní rovnice pro výpočet konstant a a b ze vztahu (1) splňovaly podmínku těsné korelace s hodnotami vypočtenými z experimentálních dat (viz tab. II) a lze je proto doporučit k praktickému využívání pro výpočet hodnot elektrické vodivosti a její teplotní závislosti z chemického složení olovnatých skel s dostatečnou přesností.

Teplotní faktory

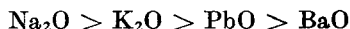
Z regresních rovnic (4) až (7) byly stanoveny hodnoty faktorů pro jednotlivé oxidy, které uvádějí hodnoty teplot, o které je nutno sklovinu buď ohřát nebo ochladit, aby při záměně 1 hmot. % SiO_2 za daný oxid středová sklovina vykazovala

původní hodnotu elektrické vodivosti, jakou měla před uvedenou záměnou oxidů. Pro názornost jsou tyto hodnoty zpracovány graficky na obr. 2. Z uvedených hodnot názorně vyplývá, že při náhradě SiO_2 uvedenými oxidy dochází ve všech



Obr. 2. Hodnoty faktorů f_1 v závislosti na hodnotě logaritmu měrné elektrické vodivosti pro různé oxidy obsažené v soustavě SiO_2 — PbO — BaO — K_2O — Na_2O . Uvedené hodnoty faktorů udávají vliv záměny 1 hmot. % SiO_2 za daný oxid ve středové sklovině.

případech ke zvýšení elektrické vodivosti skloviny. Největší vliv vykazuje záměna za oxid sodný, nejmenší za oxid barnatý, což je z hlediska velikosti iontů a podílu volného objemu k objemu iontů Na^+ a Ba^{2+} pochopitelné. Výsledky jsou v dobrém souladu s výsledky sledování v binárních a ternárních alkalicko-křemičitých sklovinách [10]. Vypočtené hodnoty faktorů je možno zapsat následující nerovností, co do vlivu jednotlivých oxidů na zvýšení elektrické vodivosti olovnatých sklovin sledované soustavy



a je zcela shodný s vlivem uvedených oxidů na dynamickou viskozitu sledované soustavy.

Vzhledem k tomu, že elektrická vodivost olovnatých sklovin je funkcí počtu iontů, zúčastňujících se přenosu elektrického náboje, velikostí jejich náboje, pohyblivostí a charakteru jejich vazby nejsou zjištěné hodnoty faktorů f_j veličinami konstantními v celém sledovaném rozpětí jednotlivých oxidů obsažených ve sklech. Hodnoty faktorů f_j vypočtené pro středovou sklovinu a uvedené v tab. IV. se mění podle obsahu jednotlivých oxidů. Tato změna je dána hodnotami vzájemných interakcí a číselně je uvedena v tab. IX až XII. Z provedeného rozboru vyplynulo, že vliv oxidů PbO a BaO na elektrickou vodivost olovnatých sklovin je značně ovlivněn přítomností alkalických iontů (v tomto případě obsahem oxidů Na_2O a K_2O). Čím vyšší obsah těchto oxidů sklovina vykazuje, tím nižší vliv mají na elektrickou vodivost oxidy PbO a BaO .

Tabulka IX

Hodnoty faktorů f_j oxidů (PbO, BaO, K_2O a Na_2O) pro hodnotu $\log \sigma = -1$ faktorových sklovin 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů f_j (°C)			
	PbO	BaO	K_2O	Na_2O
1	—24,04	—6,65	—60,64	—135,33
2	—24,04	—11,80	—61,64	—144,87
3	—27,23	—6,65	—72,81	—133,89
4	—24,88	—22,23	—60,64	—119,57
5	—23,56	—11,41	—54,33	—135,33
6	—27,23	—11,80	—73,10	—135,83
7	—27,47	—22,23	—72,81	—110,71
8	—13,60	—17,80	—54,33	—119,57
9	—23,56	—12,77	—42,38	—144,87
10	—24,88	—25,76	—61,64	—85,73
11	—24,46	—11,41	—59,44	—133,89
12	—3,5	—17,80	—59,44	—110,71
13	—13,60	—2,73	—42,38	—85,73
14	—24,46	—12,77	—34,35	—135,83
15	—27,47	—25,76	—73,10	—39,67
16	—3,55	—2,73	—34,35	—39,67

Tabulka X

Hodnoty faktorů f_j oxidů (PbO, BaO, K_2O a Na_2O) pro hodnotu $\log \sigma = -1,2$ faktorových sklovin 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů f_j (°C)			
	PbO	BaO	K_2O	Na_2O
1	—17,07	—9,32	—52,71	—117,70
2	—17,07	—13,18	—58,97	—127,00
3	—19,65	—9,32	—60,14	—118,98
4	—22,29	—18,60	—52,71	—104,22
5	—20,19	—9,98	—47,34	—117,70
6	—19,65	—13,18	—68,14	—123,28
7	—26,31	—18,60	—60,14	—101,54
8	—13,40	—17,26	—47,34	—104,22
9	—20,19	—11,32	—39,19	—127,00
10	—22,29	—24,64	—58,97	—77,56
11	—21,08	—9,98	—53,16	—118,98
12	—3,19	—17,26	—53,16	—101,54
13	—13,40	—1,94	—39,19	—77,56
14	—21,08	—11,32	—31,69	—123,28
15	—26,31	—24,64	—68,14	—32,16
16	—3,19	—1,94	—31,69	—32,16

Tabulka XI

Hodnoty faktorů f_j oxidů (PbO, BaO, K₂O a Na₂O) pro hodnotu $\log \sigma = -1,6$ faktorových sklovin 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů f_j (°C)			
	PbO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O
1	-7,79	-9,80	-41,32	-88,18
2	-7,79	-11,81	-54,05	-110,40
3	-9,13	-9,80	-41,98	-87,18
4	-18,39	-10,62	-41,32	-84,44
5	-15,19	-9,30	-39,83	-88,18
6	-9,13	-11,81	-60,47	-108,20
7	-24,53	-10,62	-41,98	-91,24
8	-10,59	-14,02	-39,83	-84,44
9	-15,19	-10,71	-34,30	-110,40
10	-18,39	-19,83	-54,05	-61,02
11	-16,13	-9,30	-43,60	-87,18
12	-2,65	-14,02	-43,60	-91,24
13	-10,59	-2,11	-34,30	-61,02
14	-16,13	-10,71	-27,42	-108,20
15	-24,53	-19,83	-60,47	-25,58
16	-2,65	-2,11	-27,42	-25,58

Tabulka XII

Hodnoty faktorů f_j oxidů (PbO, BaO, K₂O a Na₂O) pro hodnotu $\log \sigma = -2$ faktorových sklovin 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů f_j (°C)			
	PbO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O
1	-2,52	-10,17	-33,57	-69,64
2	-2,52	-9,81	-49,25	-97,52
3	-2,82	-10,17	-30,29	-65,50
4	-15,59	-7,26	-33,57	-71,54
5	-11,82	-8,10	-34,33	-69,64
6	-2,82	-9,81	-54,32	-95,38
7	-22,84	-7,26	-30,29	-81,72
8	-8,62	-12,35	-34,33	-71,54
9	-11,82	-8,74	-30,49	-97,52
10	-15,59	-17,34	-49,25	-50,62
11	-12,78	-8,10	-36,78	-65,50
12	-2,24	-12,35	-36,78	-81,72
13	-8,62	-1,99	-30,49	-50,62
14	-12,78	-8,74	-24,14	-95,38
15	-22,84	-17,34	-54,32	-19,92
16	-2,24	-1,99	-24,14	-19,92

ZÁVĚR

Použitá metodika

Použitá metoda plánovaných faktorových experimentů umožnila racionálně určit regresní rovnice lineárních rozvojů pro konstanty a a b ze vztahu (1) pro vyjádření teplotní závislosti měrné elektrické vodivosti

$$\log \sigma = a + \frac{b}{T}.$$

Zpětně vypočtené hodnoty konstant a a b z chemického složení skel vykazují vysokou těsnost s hodnotami vypočtenými přímo z experimentálních hodnot elektrické vodivosti (viz tab. II), a proto možno uvedené vztahy (2) a (3) doporučit pro výpočet hodnot elektrické vodivosti s vlivem uvedených oxidů na viskozitu olovnatých sklovin [23]. Vypočtené hodnoty faktorů elektrické vodivosti budou moci být využívány nejen přímo v praxi, ale též při teoretických úvahách o struktuře olovnatých skel.

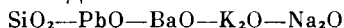
Vliv jednotlivých oxidů na elektrickou vodivost

Vypočtené hodnoty faktorů velmi názorně vyjadřují vliv jednotlivých oxidů při záměně 1 hmot. % SiO_2 za daný oxid a lze z nich velmi rychle vyčíst příslušnou změnu elektrické vodivosti při uvažované záměně oxidů. Největší vliv vykazuje záměna SiO_2 za oxid sodný, nejmenší za oxid barnatý. Zjištěný vliv jednotlivých oxidů na měrnou elektrickou vodivost je shodný s vlivem uvedených oxidů na viskozitu olovnatých sklovin [23]. Vypočtené hodnoty faktorů elektrické vodivosti budou moci být využívány nejen přímo v praxi, ale též při teoretických úvahách o struktuře olovnatých skel.

Literatura

- [1] Bockris J. O. M., Kitchener J. A., Davis A. E.: Trans. Farad. Soc. **48**, 536 (1952).
- [2] Bockris J. O. M., Kitchner J. A., Ignatowicz S., Tomlinson J. W.: Trans. Farad. Soc. **48**, 75 (1952).
- [3] Bockris J. O. M.: *Modern aspects of electrochemistry*. Butterworths, London 1959, s. 160 až 261.
- [4] Mackenzie J. D.: J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 211 (1964).
- [5] Peyches I.: Mem. Soc. Ing. Civ. France **109**, 143 (1946).
- [6] Stevels J. M.: *Električeskije svojstva stěkla*. Izdatelstvo IL, Moskva 1961.
- [7] Müller R. L.: *Elektroprovodnost stěkloobraznych věšestv*. Izdatelstvo LU, Leningrad 1968.
- [8] Müller K. P.: Glastechn. Ber. **42**, 1 (1969).
- [9] Frenkel J.: *Kinetic Theory of Liquids*. Clarendon Press, Oxford 1946, s. 439 až 445.
- [10] Šašek L., Meissnerová H., Peršín J.: Sborník VŠCHT Praha, **L 4**, 87 (1973).
- [11] Bockris J. O. M.: J. Phys. Chem. **60**, 1321 (1956).
- [12] Mazurin O. V., Stelcina M. V.: *Svojstva stěkol i stěkloobrazujuščich rasplavov, sv. I*. Izdatelstvo Nauka, Leningrad 1973.
- [13] Sridhar R., Jeffes J. H. E.: Inst. Mining and Metall **76**, 44 (1967).
- [14] Bobilev I. B., Anfilogov V. N.: Fyzika i chimija stěkla **4**, č. 2, 213 (1979).
- [15] Anfilogov V. N. a kol.: Fyzika i chimija stěkla **4**, č. 2, 208 (1979).
- [16] Grečanik L. A., Fajnbarg E. A.: Žur. priklad. chim. **36**, 91 (1963).
- [17] Jestropěv K. K.: *Fyzikochimičeskije svojstva trojnoj systěmy okis natrija-okis svinca-kremezem*. Izdatelstvo Metalurgija, Leningrad 1949, s. 83.
- [18] Hughes K. a kol.: Phys.Chem.Glasses, **9**, 43 (1968).
- [19] Saringjuljan R. S., Kostanjan K. A.: *Stěkloobraznoje sostojanie*. Izd. Nauka, Erevan 1974.
- [20] Mosanari Mikoda: Amer. Cer. Soc. Bull. **46**, 539 (1967).
- [21] Staněk J., Šašek L.: Autorské osvědčení ČSSR č. 152030.
- [22] Šašek a kol.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*. SNTL/ALFA, Praha 1981.
- [23] Šašek L., Ngyen Van Tu: Silikáty (v tisku).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Ладислав Шашек, Нгуиен Ван Ту

кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт,
166 28 Прага

В работе исследуется влияние химического состава на удельную электропроводность свинцовых стекол. С помощью метода факторного эксперимента установили регрессивные уравнения, дающие возможность расчета температурной зависимости удельной электропроводности из химического состава стекол. Из регрессивных коэффициентов установили факторы, которые количественно выражают изменение удельной электропроводности при замещении 1 % по весу двуокиси кремния дальнейшим окислом. Соответствующее изменение удельной электропроводности выражается через температуру, на которую приходится стекломасса или нагревать или охлаждать, чтобы сохранить исходную величину электропроводности, которую стекломасса имела до замены окислов.

С помощью планированных факторных экспериментов можно рационально установить регрессивные уравнения линейного развития для констант a и b из отношения (1), служащего для выражения температурной зависимости удельной электропроводности

$$\log \sigma = a + \frac{b}{T}.$$

Рассчитанные обратным путем величины констант a и b из химического состава весьма близки величинам, рассчитанным прямо из экспериментальных величин электропроводности (см. таб. II), и поэтому можно приводимые отношения (2) и (3) рекомендовать для расчета величин электропроводности из химического состава свинцовых стекол в температурном интервале 1 100—1 500 °C.

Рассчитанные величины факторов очень наглядно выражают влияние отдельных окислов при замене 1 % по весу SiO_2 данным окислом и можно из них весьма быстро рассчитать соответствующее изменение электропроводности при исследуемой замене окислов. Наибольшее влияние оказывает замена двуокиси кремния окисью натрия, наименьшее окисью бария. Установленное влияние отдельных окислов на удельную электропроводность совпадает с влиянием приводимых окислов на вязкость свинцовых стекол. Рассчитанные величины факторов электропроводности можно с успехом использовать не только непосредственно на практике, но и при теоретическом рассмотрении структуры свинцовых стекол.

Рис. 1. Схема установки, служащей для измерения электрического сопротивления посредством четырехточечного зонда: 1 — электрическая, силитовая печь, 2 — сосуд для варки (для стекломассы применяется материал Pt 20 % Rh), 3 — два платиновых электрода, 4 — два детекторных электрода, 5 — термоэлемент, 6 — жароупорный капселем электрода, 7 — генератор переменного тока с частотой 1 000 Гц, 8 — усилитель, 9 — изоляционный трансформатор, 10 — безиндукционный и беземкостный потенциометр (напр. сопротивительная декада), 11 — компенсационный трансформатор, 12 — индикатор нулевого напряжения (осциллоскоп или электронный милливольтметр) с высоким входным сопротивлением, 13 — автотрансформатор, 14 — сопротивительные нагревательные стержни (силиты), 15 — переменный амперметр, 16 — милливольтметр постоянного тока.

Рис. 2. Величины факторов f_j в зависимости от величины $\log \sigma$ для разных окислов, содержащихся в свинцовых стекломассах.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GLASSES OF THE SYSTEM



Ladislav Šašek, Nguyen Van Tu

Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague

The paper deals with the effect of chemical composition on specific electrical conductivity of lead glasses. The planned factor experiment method was used for determining regressive equations allowing to calculate the temperature dependence of specific electrical conductivity from the

chemical composition of glass. The regressive coefficients further served for the establishment of factors which express quantitatively the change in specific electrical conductivity due to substitution of 1 wt. % of silica by another oxide. The respective change in specific electrical conductivity is expressed in terms of change in temperature required for maintaining the original value of specific electrical conductivity exhibited by the glass before the substitution of oxides.

The planned factor experiment method permitted to determine rationally the regressive equations of linear development for constants a and b from equation (1) for the purpose of describing the temperature dependence of specific electrical conductivity,

$$\log \sigma = a + \frac{b}{T}.$$

The values of constants a and b , calculated from the chemical composition of glasses, show a very satisfactory agreement with those calculated directly from the experimental values of electrical conductivity (cf. Table II), so that the equations (2) and (3) can be recommended for the calculation of electrical conductivity values from the chemical composition of lead glasses in the temperature interval from 1 100 to 1 500 °C.

The calculated factor values express very comprehensively the effects of the individual oxides on replacement of 1 wt. % of SiO_2 for the given oxide, and permit to determine very rapidly the respective change in electrical conductivity for a given substitution of oxides.

The greatest effect in this respect is exhibited by soda, the smallest by baria. The influence of the individual oxides on the specific electrical conductivity is identical with the effects of the given oxides on the viscosity of lead glasses [23]. The calculated values of electrical conductivity factors will be useful not only in practice, but also in theoretical considerations of the structure of lead glasses.

Fig. 1. Schematic diagram of the device for measuring the electrical resistivity of glass melts by the four-point probe method 1 — electric silite furnace, 2 — melting vessel (of Pt 20 % Rh for glass melts), 3 — two current platinum electrodes, 4 — two voltage indicating electrodes, 5 — thermocouple, 6 — refractory electrode jacket, 7 — generator of alternating current with a frequency of 1 000 Hz, 8 — amplifier, 9 — insulating transformer, 10 — induction-free and capacitance-free potentiometer (e.g. a decade resistance), 11 — compensating transformer, 12 — zero voltage indicator (oscilloscope or electronic millivoltmeter) with a high input resistance, 13 — autotransformer, 14 — resistance heating rods (sillite), 15 — AC ammeter, 16 — DC millivoltmeter.

Fig. 2. The values of factor f_j in terms of $\log \sigma$ for various oxides contained in lead glasses.