

ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ TAVENÍN SÚSTAVY CaO — MgO — SiO₂

TIBOR LIČKO, VLADIMÍR DANĚK

Ústav anorganickéj chémie Centra chemického výskumu SAV, Dúbravská cesta 5, 842 36 Bratislava

Došlo 5. 2. 1982

Merala sa elektrická vodivosť tavenín sústavy CaO — MgO — SiO₂ v teplotnej oblasti 1670—1920 K. Závislosť konduktivity od teploty sa popísala polynómom druhého stupňa. Závislosť konduktivity od zloženia možno popísať rovnicou $\kappa = \sum_i z_i F u_i (c_i - c_i^?)$. Za predpokladu, že na prenose náboja sa podieľajú len kationy Ca²⁺ a Mg²⁺, sa metódou násobnej lineárnej regresie funkcie $\kappa = f(c_i)$ získali hodnoty pohyblivosti a difúzných koeficientov týchto kationov pri teplote 1773 a 1873 K. Zistilo sa, že pohyblivosť a difúzny koeficient Ca²⁺ sú väčšie ako Mg²⁺, čo možno vysvetliť väčšou hodnotou sily iónového pola, a teda pevnejšou väzbou Me—O v prípade Mg²⁺ kationov.

ÚVOD

Štúdium elektrickej vodivosti roztavených oxidových sústav prispieva k hlbšiemu pochopeniu transportných vlastností týchto sústav vzhľadom na ich dôležitosť v priemyselnej aplikácii v celom rade metalurgických a sklárskych pochodov. Vodivostné merania poskytujú tiež nepriame informácie o štruktúre študovaných tavenín.

Vzhľadom na značné experimentálne ťažkosti pri meraní pri vysokých teplotách sú literárne údaje o elektrickej vodivosti oxidových sústav zriedkavé a v dôsledku nedostatku vhodných kalibračných látok pravdepodobne zafažené aj značnou chybou. Pioniersku prácu v tejto oblasti vykonali Bockris a spol. [1], ktorí uskutočnili meranie elektrickej vodivosti celého radu binárnych kremičitanových sústav obsahujúcich alkalické oxidy a oxidy kovov alkalických zemín. Z výsledkov meraní usudzovali na štruktúru skúmaných taveninových sústav. Z trojzložkových sústav sa uskutočnili merania elektrickej vodivosti sústavy CaO—SiO₂—Al₂O₃ [2, 3], MgO—FeO—SiO₂ [4], Na₂O—MgO—SiO₂ a CaO—MgO—SiO₂ [5] a rezu sústavy CaO—MnO—SiO₂ s konštantným obsahom 50 mól. % SiO₂ [1], najmä z hľadiska ich technologického využitia v metalurgii.

V tejto práci sa merala elektrická vodivosť tavenín sústavy CaSiO₃—CaMgSi₂O₆—Ca₂MgSi₂O₇ v teplotnom rozmedzí 1670—1920 K. Výsledky merania sa použili pri výpočte pohyblivosti a difúzných koeficientov vodivých častíc.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vzorky sa pripravovali stavením zodpovedajúcich množstiev CaSiO₃(CS), CaMgSi₂O₆(CMS₂) a Ca₂MgSi₂O₇(C₂MS₂), pripravených kalcináciou CaCO₃, p.a. a MgCO₃, p.a., Lachema, Brno a nasledovným stavením s SiO₂, p.a., Erba, Milano, v zodpovedajúcom stechiometrickom pomere. Pred stavením boli zmesi temperované 2 h pri teplote 1500 K. Navážka vzorky bola ca 100 g.

Meranie elektrickej vodivosti sa uskutočnilo pomocou striedavého prúdu. Pre ohrev vzorky a uchytanie meracích elektród sa využilo zariadenie na meranie

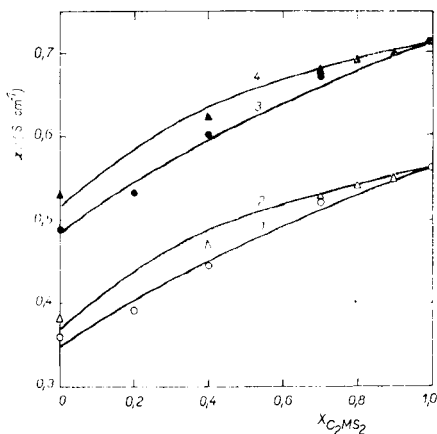
fyzikálnych parametrov kremičitanových tavenín, popísané v práci [6], ktoré sa rozšírilo o možnosť merania elektrickej vodivosti. Na meranie odporu sa použil striedavý poloautomatický most TESLA BM 484 s vnútorným zdrojom striedavého prúdu s frekvenciou 1592 Hz ($\omega = 10^4$). Ako vyplýva z výsledkov práce [7], možno túto frekvenciu v prostredí kremičitanových tavenín považovať za dostatočne vysokú pre zamedzenie polarizácie elektród, a preto sa závislosť nameraného odporu od frekvencie prúdu nesledovala. Ako elektródy slúžili disky s priemerom 5 mm, zhotovené zo zliatiny PtRh40. Prívody s priemerom 1 mm, zhotovené z toho istého materiálu, sa viedli korundovou kapilárou a boli uchytané v uzatváračnej hlavici odporovej pece. Elektródy sa do taveniny ponárali do hĺbky 7 mm pomocou mikrometrickej skrutky s chybou $\pm 0,02$ mm. Aby nedochádzalo k skresleniu výsledkov merania vplyvom dilatácie a vzliania taveniny po prívodoch elektród, nastavoval sa ponor elektród vždy znova pri každej teplote po predchádzajúcom vytiahnutí z taveniny. Vzorka bola umiestnená v tégliku zhotovenom zo zliatiny PtRh20 v strede vyhrievacieho priestoru elektrickej odporovej pece. Teplota vzorky sa merala pomocou PtRh6/PtRh30 termočlánku s chybou ± 5 K. Horúci spoj termočlánku bol ponorený v tavenine.

Osobitým problémom pri meraní elektrickej vodivosti pri vysokých teplotách je kalibrácia vodivostnej cely. Vzhľadom na to, že pre tieto teploty nejstuuje doposiaľ žiadna vhodná kalibračná látka, uskutočňuje sa zvyčajne kalibrácia pri izbovej teplote a odporová konštanta sa prepočíta na vysoké teploty pomocou údajov o rozťažnosti materiálu, z ktorého sú zhotovené elektródy, alebo sa používajú nepriame metódy kalibrácie, ako napr. v práci [1] z merania objemu stuhnutej taveniny a jej rozťažnosti. Je zrejmé, že obidve metódy kalibrácie zanedbávajú možnosť deformácie vodivostnej cely vplyvom vysokej teploty, a preto výsledky vodivostných meraní uskutočnené takýmito spôsobom sú relatívne. V tejto práci sa použil prvý spôsob kalibrácie pomocou vodných roztokov KCl koncentrácie 1, 0,1 a 0,01 mol \cdot dm⁻³. Stanovená odporová konštanta cely sa prepočítala na teplotu experimentu na základe údajov o teplotnej rozťažnosti zliatiny PtRh40. Pri výpočte konduktivity sledovaných vzoriek sa zohľadnila aj experimentálne stanovená zmena odporu prívodov s teplotou. Druhý spôsob kalibrácie sa zdá byť menej vhodný vzhľadom na to, že pri chladnutí vzorky môže dochádzať ku kryštalizácii časti taveniny, pričom v dôsledku deformácie téglika nepoznáme presnú výšku hladiny taveniny pri pracovnej teplote.

Celková relatívna chyba pri meraní elektrickej vodivosti vzhľadom na spôsob kalibrácie a možnú deformáciu elektród pri vysokých teplotách bola ± 4 %. Táto hodnota sa získala ako smerodajná odchýlka pri regresnej analýze závislostí $\kappa = f(T)$ a $\kappa = f(c_i)$.

VÝSLEDKY MERANIA

Stanovila sa konduktivita tavenín pseudobinárnych sústav $\text{CaSiO}_3\text{—Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ a $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ a troch tavenín trojzložkovej sústavy $\text{CaSiO}_3\text{—CaMgSi}_2\text{O}_6\text{—Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ v teplotnej oblasti 1670—1920 K. Závislosti konduktivity jednotlivých sústav od teploty sa popísali polynómom druhého stupňa pomocou metódy najmenších štvorcov. Koefficienty tejto závislosti ako aj štandardné odchýlky meraní sú pre skúmané taveniny uvedené v tabuľke I. Zistilo sa, že so vzrastajúcim obsahom oxidov kovov alkalických zemín a vzrastajúcou teplotou sa zvyšuje konduktivita v sústave CaO—MgO—SiO_2 , pričom oxid vápenatý má na zvýšenie vodivosti väčší vplyv ako oxid horečnatý (obr. 1).



Obr. 1. Konduktivita tavenín sústavy CaSiO₃—Ca₂MgSi₂O₇ a CaMgSi₂O₆—Ca₂MgSi₂O₇. Plné čiary podľa rovnice (3); 1 — CMS₂—C₂MS₂ pri 1773 K, 3 — *ditto* pri 1873 K, 2 — CS—C₂MS₂ pri 1773 K, 4 — *ditto* pri 1873 K.

Tabuľka I

Koeficienty teplotnej závislosti konduktivity tavenín sústavy CaSiO₃—CaMgSi₂O₆—Ca₂MgSi₂O₇ ($\kappa = A + B \cdot T + C \cdot T^2$, T v kelvinoch)

x_{CS}	x_{CMS_2}	A S · cm ⁻¹	$B \cdot 10^3$ S · cm ⁻¹ · K ⁻¹	$C \cdot 10^6$ S · cm ⁻¹ · K ⁻²	$\delta \cdot 10^3$ S · cm ⁻¹
mól. zlomky					
0	1	-7,086	6,955	-1,554	3,0
1	0	-8,619	8,516	-1,939	4,4
0	0,8	-6,093	5,785	-1,200	7,3
0	0,6	-7,149	6,847	-1,446	2,5
0,6	0	-7,887	7,735	-1,704	5,4
0	0,3	-10,235	10,398	-2,443	4,3
0,3	0	-9,978	10,103	-2,357	5,1
0,2	0	-8,583	8,603	-1,950	4,2
0,1	0	-6,953	6,796	-1,446	4,0
0	0	-6,773	6,626	-1,404	2,0
0,48	0,32	-7,317	7,105	-1,554	6,2
0,2	0,6	-7,205	6,954	-1,500	8,2
0,2	0,13	-9,394	9,499	-2,196	5,2

Konduktivita iónových roztokov je úmerná súčinu pohyblivosti a koncentrácie vodivých častíc

$$\kappa = \sum_i z_i F u_i c_i, \quad (1)$$

kde c_i je koncentrácia častíc prenášajúcich náboj z_i vyjadrená počtom mólov v jednotke objemu a u_i je pohyblivosť týchto častíc. Ako už bolo ukázané v práci [1], v študovaných sústavách je elektrická vodivosť výlučne iónová a transport náboja je sprostredkovaný len katiónni. Tieto skutočnosti sa potvrdili tiež meraním

prevodových čísel v zodpovedajúcich taveninách [8]. V takom prípade rovnica 1 nadobúda tvar

$$\kappa = 2F(u_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{Ca}^{2+}} + u_{\text{Mg}^{2+}} \cdot c_{\text{Mg}^{2+}}). \quad (2)$$

Nakoľko koncentrácie katiónov v sledovaných sústavách poznáme z objemových meraní, možno z rovnice (2) vypočítať pohyblivosti jednotlivých katiónov. Hodnoty mólových objemov skúmaných tavenín sa prevzali z práce [9]. Násobnou lineárnou regresnou analýzou sa zistilo, že v prípade sústavy CaO—MgO—SiO₂ pre $c_i = 0$ elektrická vodivosť nie je nulová, ale nadobúda záporné hodnoty. Závislosť konduktivity od koncentrácie katiónov vyhovuje rovnici

$$\kappa = -a + b_1 \cdot c_{\text{Ca}^{2+}} + b_2 \cdot c_{\text{Mg}^{2+}}, \quad (3)$$

so štandardnou odchýlkou $\delta = 0,012 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, kde $b_i = 2Fu_i$. Je zrejmé, že konduktivita nemôže mať zápornú hodnotu. Preto, ak sa konduktivita blíži nule, koncentrácia vodivých častíc nadobúda určitú limitnú hodnotu c_i^0 , pod ktorou sa katióny z určitých dôvodov nemôžu podieľať na prenose náboja. Z uvedeneho vyplýva, že

$$a = b_1 \cdot c_{\text{Ca}^{2+}}^0 + b_2 \cdot c_{\text{Mg}^{2+}}^0. \quad (4)$$

V dôsledku toho môžeme pre sledované sústavy rovnicu (1) napísať v tvare

$$\kappa = F \sum_i z_i u_i (c_i - c_i^0). \quad (5)$$

Tabuľka II

Konštanty a , b_1 , b_2 v rovnici 3, pohyblivosti
a difúzne koeficienty katiónov v sústave
CaSiO₃—CaMgSi₂O₆—Ca₂MgSi₂O₇

T/K	1773	1873
$\frac{a}{\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}}$	0,444	0,358
$\frac{b_1}{\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	35,747	38,675
$\frac{b_2}{\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	30,221	32,148
$\frac{u_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^4}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$	1,85	2,00
$\frac{u_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 10^4}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}}$	1,57	1,67
$\frac{D_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^5}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$	1,41	1,61
$\frac{D_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 10^5}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$	1,20	1,35

Výpočet pohyblivosti Ca²⁺ a Mg²⁺ katiónov v skúmaných taveninách sa uskutočnil pri teplotách 1773 a 1873 K. Aplikáciou Nernst—Einsteinovho vzťahu sa z hodnôt pohyblivosti vypočítali hodnoty difúzných koeficientov Ca²⁺ a Mg²⁺ katiónov pri zodpovedajúcich teplotách. Hodnoty konštant a , b_1 , b_2 v rovnici (3), ako aj hodnoty pohyblivosti a difúzných koeficientov sú uvedené v tabuľke II.

DISKUSIA

Z nameraných hodnôt konduktivity možno s literatúrnymi údajmi porovnať konduktivitu čistých zložiek CS, CMS₂ a C₂MS₂. Hodnoty konduktivity taveniny CaSiO₃ uvedené v práci Bockrisa a spol. [1] sú pri teplote 1860 K zhodné, ale pri teplote 1773 K sú o ca 20 % nižšie. Tento nesúlad možno pripísať tomu, že v práci [1] sa odporová konštanta cely, zrejme vplyvom vzĺnania taveniny po strednej elektróde a vplyvom objemovej dilatácie taveniny, menila s teplotou rýchlejšie, ako by sa pri danom spôsobe kalibrácie dalo očakávať.

Relatívne dobrý je súhlas nameraných hodnôt konduktivity čistých zložiek CS, CMS₂ a C₂MS₂ s výsledkami práce Kawaharu a spol. [5], a to tak teplotnej závislosti konduktivity, ako aj jej absolútnych hodnôt, kde sú rozdiely v rámci 10 % tolerancie. Je zrejme, že súčasná vysokoteplotná technika merania elektrickej vodivosti neumožňuje získanie presnejších údajov.

Matematický popis závislosti konduktivity od koncentrácie vodivých častíc pomocou rovnice 5 predpokladá existenciu hraničnej koncentrácie c_i^0 , pri ktorej konduktivita tavenín študovanej sústavy sa blíži nulovej hodnote. To teda znamená, že časť vodivých častíc (katiónov Ca²⁺ a Mg²⁺), zodpovedajúca koncentraciám c_i^0 , je v tavenine viazaná takým spôsobom, že sa na prenose náboja nemôže podieľať. Z rovnice 4 možno odhadnúť limitné koncentrácie katiónov Ca²⁺ a Mg²⁺ v sledovanej sústave. Za predpokladu, že podobne ako koncentračné rozsahy oblastí nemiešateľnosti v sústave CaO—SiO₂ a MgO—SiO₂ aj limitné koncentrácie

katiónov $c_{Ca^{2+}}^0$ a $c_{Mg^{2+}}^0$ budú v pomere $\frac{z_{Ca^{2+}}}{r_{Ca^{2+}}} : \frac{z_{Mg^{2+}}}{r_{Mg^{2+}}}$ (z_i — náboj, r_i — polomer

iónu), a teda v prevrátenom pomere ich iónových polomerov, získame z rovnice 4 hodnoty $c_{Ca^{2+}}^0 \approx 5 \cdot 10^{-3}$ mol · cm⁻³ a $c_{Mg^{2+}}^0 \approx 7 \cdot 10^{-3}$ mol · cm⁻³, čo zodpovedá cca 13 mól. % CaO, resp. 18 mól. % MgO v zodpovedajúcich sústavách. Rovnaký charakter závislosti konduktivity od koncentrácie vodivých častíc zistili aj Kawahara a spol. [5]. Extrapoláciou tejto závislosti k nulovej konduktivite získali hodnotu cca 12 at. % Ca²⁺ + Mg²⁺ v tavenine, čo pri zohľadnení vyššie uvedeného predpokladu zodpovedá cca 13 mól. % CaO, resp. 19 mól. % MgO v zodpovedajúcich sústavách. Je zaujímavé, že tieto hodnoty ležia zhruba v strede koncentračných oblastí odmiešania v sústavách CaO—SiO₂, resp. MgO—SiO₂, kedy možno očakávať zmenu v charaktere a zložení kontinuálnej fázy, ktorá pri nižšom obsahu oxidov MeO ako uvedené hodnoty c_i^0 má zloženie veľmi blízke SiO₂. Katióny Me²⁺ sa potom nachádzajú v diskontinuálnej fáze a nemôžu sa podieľať na prenose náboja. Takto možno vysvetliť prakticky nulovú vodivosť kremičitanových tavenín v oblasti nízkych koncentrácií oxidov MeO.

V prípade sústavy CS—CMS₂—C₂MS₂ sa však nachádzame mimo oblasti fázového odmiešania. V tejto oblasti koncentrácií SiO₂ (40—50 mól. %) možno predpokladať, že časť katiónov Ca²⁺ a Mg²⁺ bude viazaná do väčších štruktúrnych celkov, clusterov, tvorených kremičitanovými polyaniónmi navzájom pospájanými katiónmi kovov polárnou kovalentnou väzbou. Tendenciu k takémuto správaniu vzhľadom na svoje vlastnosti (iónový polomer, elektronegativita) možno očakávať

predovšetkým pri horčíku. Na takéto správanie sa horčíka v sústave $\text{Na}_2\text{O—MgO—SiO}_2$ usudzuje Kolesova [10] na základe merania IČ spektier skiel uvedenej sústavy. Tento predpoklad potvrdzujú aj výsledky merania elektrickej vodivosti tavenín sústavy NaO—MgO—SiO_2 [5], kde sa zistilo, že prenos náboja v taveninách tejto sústavy je sprostredkovaný takmer výlučne kationmi sodíka. Ióny horčíka sú zrejme viazané v komplexných aniónoch a na prenose náboja sa prakticky vôbec nepodieľajú. V sústave CaO—MgO—SiO_2 sa však správanie Mg^{2+} zdá byť do značnej miery odlišné. Výsledky práce [5] ukazujú, že Mg^{2+} kationy sa podieľajú na vodivosti približne rovnakou mierou ako kationy Ca^{2+} . Pri vyšších koncentraciách SiO_2 (cca 60 mól. %) sa však i v práci [5] zistil mierny pokles konduktivity pri substitúcii kationov vápnika kationmi horčíka. Vyššiu vodivosť taveniny CaSiO_3 oproti MgSiO_3 namerali vo svojej práci aj Bockris a spol. [1].² Vyššia konduktivita tavenín sústavy $\text{CS—C}_2\text{MS}_2$ oproti sústave $\text{CMS}_2—\text{C}_2\text{MS}$ zistená v tejto práci je teda s výsledkami prác [1], [5] v dobrom súhlase.

Ako vyplýva z tabuľky II, hodnoty iónových pohyblivostí a difúzných koeficientov vápnika sú vyššie ako zodpovedajúce hodnoty pre horčík. Ak vylúčime veľmi nepravdepodobnú možnosť existencie voľných O^{2-} aniónov v týchto taveninách, možno vyššie spomínané skutočnosti vysvetliť na základe rozdielneho silového pôsobenia medzi kationmi a okolitými SiO_4 tetraédrami, resp. ich záporne nabitými nemostikovými kyslíkmi. V prípade kationu s vyššou hodnotou z/r , a teda s menším iónovým polomerom, vznikne pevnejšia väzba medzi ním a okolitými tetraédrami a z priestorových dôvodov aj štatisticky nižšia koordinácia. Takýto kation bude teda silnejšie viazaný vo svojej polohe a jeho podiel na vodivosti, resp. jeho pohyblivosť bude vzhľadom na vyšší podiel kovalencie väzby Me—O nižšia. Táto predstava je v súlade aj s interpretáciou objemových [9] a povrchových [11] vlastností tavenín sústavy CaO—MgO—SiO_2 .

Nakoľko hodnoty difúzných koeficientov Ca^{2+} a Mg^{2+} v sústave CaO—MgO—SiO_2 v literatúre chýbajú, možno hodnoty zistené v tejto práci porovnať len s hodnotou difúzneho koeficientu Ca^{2+} v sústave $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$. Pomocou izotopu ^{45}Ca rôzni autori stanovili pri 1773 K hodnoty v rozmedzí $1—2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [12]—[14]. Reálnosť hodnôt difúzných koeficientov získaných z vodivostných meraní je daná mierou platnosti Nernst—Einsteinovho vzťahu v roztavených sústavách kremičitanov. Tento vzťah platí presne len v zriedených roztokoch elektrolytov. Avšak vzhľadom na to, že pri danej koncentrácii MeO je objem kationov v kremičitanových sústavách 50 až 100krát menší ako objem aniónov (aj keď ide len o izolovaný tetraéder SiO_4), je možné s dobrým priblížením prijať predpoklad, že coulombické pôsobenie kationov na väčšiu vzdialenosť je okolitými tetraédrami SiO_4 odtienené. Z tohto hľadiska sa tieto taveniny podobajú zriedeným roztokom. Preto nie je prekvapujúce zistenie Havena a Verkerka [15], že Nernst—Einsteinova rovnica platí v alkalickokremičitých sklách po zavedení korekčného faktora o hodnote 0,4—0,5. Ak tento faktor aplikujeme na hodnoty difúzných koeficientov získané v tejto práci, získame zrovnateľné hodnoty ako v prácach [12]—[14].

ZÁVER

Z výsledkov merania konduktivity v sústave CaO—MgO—SiO_2 vyplýva, že na prenose náboja sa podieľajú výlučne Ca^{2+} a Mg^{2+} kationy. Konduktivita v sledovanej sústave sa blíži k nule pri limitnej koncentrácii kationov zodpovedajúcej strednej hodnote koncentrácie v oblasti nemiečateľnosti, kedy dochádza k zmene zloženia kontinuálnej fázy.

Zistilo sa, že pohyblivosť a difúzny koeficient Ca²⁺ katiónu sú väčšie ako Mg²⁺, čo možno vysvetliť väčšou hodnotou sily iónového poľa a teda pevnejšou väzbou Me—O v prípade Mg²⁺ katiónov. Možno predpokladať, že časť katiónov je viazaná v aniónovej sieti polárnou kovalentnou väzbou a nepodieľa sa na prenose náboja.

Literatúra

- [1] Bockris J. O'M., Kitchener J. A., Ignatowicz S., Tomlinson J. W.: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 75 (1952).
- [2] Kato M., Minova S.: *Trans. Iron Steel Ins. Jap.* **9**, 47 (1969).
- [3] Žmojdin G. I.: *Zborník Svojstva i struktura šlakových rasplavov*, 101. Moskva 1970.
- [4] Toropov N. A., Brjancev B. A.: *Zborník Strukturnyje prevraščenia pri povyšennych temperaturach*, 205. Moskva-Lenin. 1965.
- [5] Kawahara M., Ozima Y., Morinaga K., Yanagase T.: *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **42**, 618 (1978).
- [6] Daněk V., Ličko T.: *Silikáty* **25**, 153 (1981).
- [7] White J.: *Faraday Soc. Discus.* **6**, 329 (1948).
- [8] Bockris J. O'M., Kitchener J. A., Davies A. E.: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 536 (1952).
- [9] Ličko T., Daněk V.: *Phys. Chem. Glasses* **23**, 67 (1982).
- [10] Kolesova V. A.: *Izv. AN ZSSR, Neorg. Mater.* **1**, 2020 (1965).
- [11] Daněk V., Ličko T.: *Chemické zvesti* **36**, 179 (1982).
- [12] McCallum N., Barret L. R.: *Trans. British Cer. Soc.* **51**, 11 (1959).
- [13] Towers H., Chipman J.: *J. Metals* **9**, 6, 769 (1957).
- [14] Saitó T., Maruya S.: *J. Japan Inst. Metals* **21**, 728 (1957).
- [15] Haven., Verkerk B.: *Phys. Chem. Glasses* **6**, 38 (1965).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ CaO—MgO—SiO₂

Тибор Личко, Владимир Данек

*Институт неорганической химии, научно-исследовательская база,
Словацкая Академия наук, 842 36 Братислава*

Измеряли электропроводность расплавов системы CaO—MgO—SiO₂ в области температур 1670—1920 К. Измерения проводили с помощью переменного тока частотой 1592 гц посредством установки собственной конструкции. Зависимость проводимости от температуры описывается полиномом второго порядка. При предположении, что в переносе заряда принимают участие только катионы Ca²⁺ и Mg²⁺, можно зависимость проводимости от состава описать с помощью уравнения $\kappa = \sum_i z_i F u_i (c_i - c_i^?)$, где $c_i^?$ — предельная концентрация проводящих частиц, при которой проводимость расплава стремится к нулю. Было установлено, что предельная концентрация $c_i^?$ в системах CaO—SiO₂ и MgO—SiO₂ отвечает средней величине концентрации в области несмешиваемости.

С помощью метода кратной линейной регрессии функции $\kappa = f(c_i)$ получали величины подвижностей и диффузионных коэффициентов катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ при температуре 1773 и 1873 К. Было установлено, что подвижность и коэффициент диффузии Ca²⁺ больше, чем Mg²⁺, что можно объяснять большей величиной силы ионного поля, а следовательно более прочной связью Me—O в случае Mg²⁺ катионов.

Рис. 1. Проводимость расплавов систем CaSiO₃—Ca₂MgSi₂O₇ и CaMgSi₂O₆—Ca₂MgSi₂O₇. Сложные линии согласно уравнению (3); 1 — CaSiO₃—Ca₂MgSi₂O₇ при 1773 К, 3 — то же самое при 1873 К, 2 — CaSiO₃—Ca₂MgSi₂O₇ при 1773 К, 4 — то же самое при 1873 К.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MELTS IN THE SYSTEM
CaO—MgO—SiO₂

Tibor Ličko, Vladimír Daněk

*Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research, Slovak Academy of Sciences, 842 36
Bratislava*

Electrical conductivity of melts in the system CaO—MgO—SiO₂ was measured within the temperature range of 1670 to 1920 K. The measurement was carried out with AC of 1592 Hz frequency on a device of the authors' own design. The temperature dependence of conductivity was described by a second order polynomial. On the assumption that only the Ca²⁺ and Mg²⁺ cations take part in the charge transfer, the dependence of conductivity on composition can be described by the equation $\kappa = \sum_i z_i F u_i (c_i - c_i^0)$, where c_i^0 is the limit concentration of conductive particles at which the melt conductivity approaches zero. The limit concentration c_i^0 in the systems CaO—SiO₂ and MgO—SiO₂ was found to correspond to the mean concentration value in the immiscibility region.

The multiple linear regression function $\kappa = f(c_i)$ was used for determining the values of mobility and diffusion coefficients for the Ca²⁺ and Mg²⁺ cations at 1773 K and 1873 K. It was found that both the mobility and diffusion coefficient of Ca²⁺ are higher than that of Mg²⁺ which may be explained by a higher ionic field strength and thus a stronger Me—O bond in the case of Mg²⁺ cations.

*Fig. 1. The conductivity of melts in the systems CaSiO₃—Ca₂MgSi₂O₇, and CaMgSi₂O₆—Ca₂MgSi₂O₇. The full lines correspond to equation (3);
1 — CMS₂—C₂MS₂ at 1773 K, 3 — the same at 1873 K,
2 — CS—C₂MS₂ at 1773 K, 4 — the same at 1873 K.*

ZOBRAZENÍ ČÍSELNÝCH A ABECEDNÍCH ZNAKŮ VYUŽÍVAJÍCÍ JÍLOVÝ MINERÁL. Pro zobrazení alfanumerických znaků se obecně používají dvě metody. Jedna spočívá na diodách emitujících světlo, tzv. LED — light emitting diode, a druhou metodou jsou displeje na bázi tekutých krystalů, tzv. LCD — liquid crystal display.

Podstatou LED je malý krystal, který vyzářuje světlo při elektrickém napětí. Několik set těchto krystalů uspořádaných do matice vytvoří číselný nebo abecední znak, jestliže se nabudí správná kombinace krystalů. Nevýhodou LED je vysoká spotřeba proudu, takže je nutno zpravidla zapínat displej jen po dobu odečítání hodnot. Například majitelé náramkových hodinek opatřených displejem LED potřebují obě ruce, aby zjistili kolik je hodin.

Zobrazování znaků pomocí tekutých krystalů LCD je zcela odlišné. Princip spočívá v seskupování určitých molekul, pokud jsou vystaveny elektrickému poli. Jestliže se tedy vytvoří elektrické pole v určitých místech, pak dojde k seskupování molekul v těchto místech. Jestliže pak světlo dopadající na LCD je polarizováno, dojde k záření v místech, kde jsou molekuly seskupené v určitých směrech. LCD má nepatrnou spotřebu proudu, není nutno tedy displej vypínat a i malá baterka vydrží relativně velmi dlouho (rok i více). LCD je však proti LED dražší a kromě toho reaguje pomaleji.

Anglický vědec dr. Peter RIDLEL z fakulty fyziky Branelovy university vypracoval nový systém, který zatím nedospěl do stadia komerčního využití, ale slibuje proti LCD i LED některé výhody. Systém je založen na jílovém minerálu sepiolitu jehož částičky mají tvar tyčinek s podélnými kanálky. Do těchto kanálků je možno zavést určité barvivo a tyčinky zazáří, jestliže se ozáří UV světlem. Obvyčejné světlo obsahuje dostatek UV paprsků a elektrické pole způsobí požadované seskupení molekul. Kromě toho je barvivo citlivé na polarizační rovinu dopadajícího světla.

Abecední a číselné znaky lze tedy pomocí elektrického pole a při zanedbatelné spotřebě proudu zobrazit podobně jako metodou LCD. Jíl je ovšem levný a kontrast displeje je velmi silný. Barviva mohou mít různé odstíny (barvy) a rovněž reakce je mnohem rychlejší než u LCD. (Výběr informací z VT č. 4/81 s. 325).

Kasa