

## RELAXÁCIA ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ ELEKTROPORCELÁNOVEJ ZMESI V TEPLOTNOM ROZSAHU 20—250 °C

VIERA TRNOVCOVÁ\*, TOMÁŠ KOZÍK\*\*, EMIL MARIANI\*, IGOR ŠTUBŇA\*\*\*

\*Fyzikálny ústav Centra elektrofyzikálneho výskumu Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9  
842 28 Bratislava

\*\*Závody silnoprádovej elektrotechniky, Elektroporcelán k. p. Louny, závod Čab, 951 24 Nové Sady  
\*\*\*Pedagogická fakulta, 949 74 Nitra

Došlo 10. 8. 1987

*Meraním jednosmernej a striedavej elektrickej vodivosti a kapacity bola zistená dvojestupňovosť uvoľňovania fyzikálne viazanej vody z elektroporcelánovej zmesi. Prvý stupeň predstavuje únik slabo viazanej molekulárnej vody a je charakterizovaný aktivačnou energiou 0,474 eV. Druhý stupeň, plynule naväzujúci na prvý, je spojený so zánikom tenkých vrstiev vody na povrchu kryštálov kaolinitu a s transportom iónov  $H^+$ ,  $OH^-$ .*

### ÚVOD

Nevypálený elektroporcelánový materiál má mnohokomponentnú štruktúru pozostávajúcu z minerálov kaolinitu, živca, kremeňa a pórov (do 30 % objemu), ktoré obsahujú vzduch a rôznym spôsobom viazanú vodu. Z termogravimetrických analýz je známe, že iba kaolinit a prímiesi ílov sú schopné viazať vodu vo významnejšom množstve. Tento stav sa zachováva i v porcelánovom materiáli.

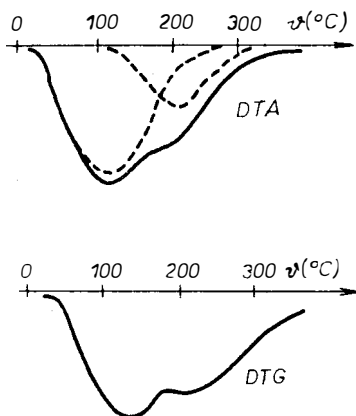
Pri spracovaní mokrej porcelánovej zmesi na technologických zariadeniach sú kryštálky živca a kremeňa obaľované kryštálkami kaolinitu. V takomto materiáli, po jeho usušení na rovnovážnu vlhkosť s ovzduším, sú polárne molekuly vody tvoriace zvyškovú vlhkosť (asi 1 hmotn. %) viazané na povrchy pórov, v kapilárach a na poruchoových miestach kaolinitu. Silnejšia väzba vzniká viazaním disociovaných iónov vody  $H^+$  a  $OH^-$  [1]. Podstatná časť molekúl vody a disociovaných iónov nie je viazaná na bazálnych plochách doštičkovitých kryštálov kaolinitu, ale na plochách bočných stien, ktoré sa vyznačujú vysokou koncentráciou prerušených väzieb  $Si-O-Si$ ,  $Al-O-Al$  vytvorených lámaním kryštálov pri technologických operáciách [2]. Zvyšková voda vo forme molekúl alebo iónov, vzhľadom na charakter jej väzby v porcelánovom materiáli, sa nazýva fyzikálne viazaná voda (ďalej FVV).

Porušenie termodynamickej rovnováhy medzi porcelánovým telesom a okolitým prostredím, napr. zvýšením teploty, je sprevádzané uvoľňovaním FVV. K uvoľňovaniu FVV z povrchu kaolinitu a z pórov porcelánového telesa dochádza už pri malých zvýšeníach teploty nad izbovú teplotu. So zvyšovaním teploty uvoľňovanie FVV pokračuje, pričom teplota, pri ktorej tento proces končí, je závislá od rýchlosti ohrevu, veľkosti telesa a okolitej atmosféry. V normálnej vzduchovej atmosfére je táto teplota v rozmedzí 120—350 °C. Ióny  $H^+$ ,  $OH^-$  môžu vytvoriť väzby, ktoré svojim charakterom sa blížia k väzbe chemickej a sú schopné pretrvať v telese i do vyšších teplôt ako 350 °C [3].

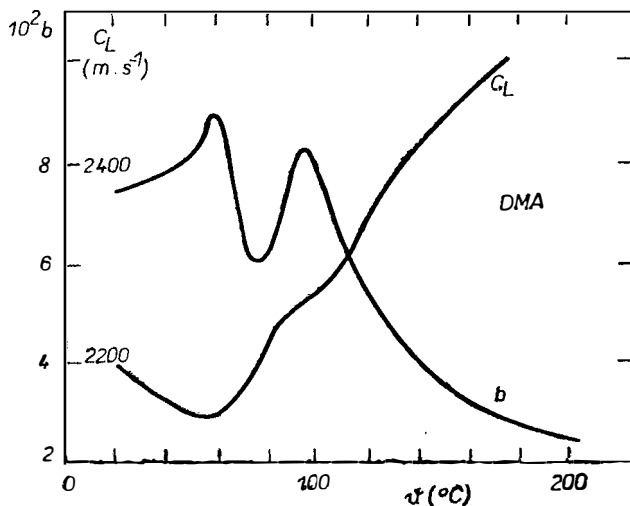
Metódou diferenčnej termickej analýzy (DTA) a derivačnej termogravimetrie (DTG) sme zistili, že endotermický proces uvoľňovania fyzikálne viazanej vody prebieha v dvoch stupňoch, obr. 1. Vplyv oboch stupňov uvoľňovania FVV sa

prejavil i v meraniach rýchlosti zvuku  $c_L$  a vnútorného tlmenia  $b$  metódou dynamickej mechanickej analýzy (DMA) na vzorkách o rovnovážnej vlhkosti 1 hmotn. %  $H_2O$ , obr. 2. Podobne ako sa zvyšuje rýchlosť zvuku a s ňou súvisiaci modul pružnosti, zvyšuje sa i mechanická pevnosť, a to 2,5krát po ohreve na  $100^\circ C$  [4].

Uvedené poznatky nás viedli k tomu, že sme sa rozhodli podrobnejšie preskúmať väzby vody, kinetiku a mechanizmus jej uvoľňovania z porcelánového telesa elektrickými metódami v teplotnej oblasti  $20-250^\circ C$ . Pre svoju vysokú citlivosť, presnosť a jednoduchosť sú elektrické merania vhodné na sledovanie kinetiky procesov súvisiacich s uvoľňovaním a prenosom elektricky nabitých a polárnych častíc, ktoré v tomto prípade tvoria disociované ióny  $H^+$ ,  $OH^-$  a polárne molekuly vody [5].



Obr. 1. DTA a DTG vzoriek pri lineárnom ohreve  $5^\circ C/min$ .



Obr. 2. Teplotná závislosť rýchlosti zvuku  $c_L$  a koeficienta vnútorného tlmenia  $b$  pri lineárnom ohreve  $5^\circ C/min$ .

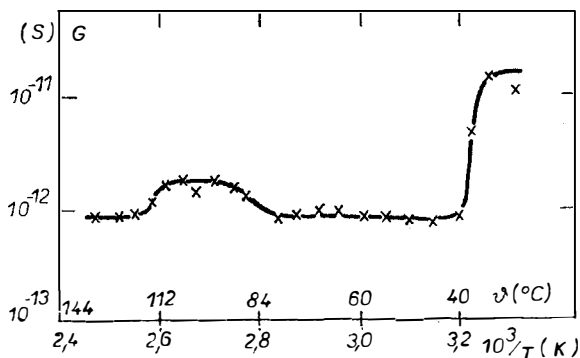
EXPERIMENTÁLNA APARATÚRA, METODIKA  
A PRÍPRAVA VZORIEK

Vzorky boli pripravené z porcelánovej surovinovej zmesi na výrobu izolátorov. Ich zloženie bolo približne 50 % kaolínov, 25 % kremeňa a 25 % živcov. Z valcov získaných vákuovým lisovaním sa po vysušení na rovnovážnu vlhkosť narezali vzorky rozmerov  $\varnothing 11,6 \times 2,4$  mm. Striedavá vodivosť a kapacita sa merali v paralelnej RC náhrade, v atmosfére  $N_2$ , pomocou poloautomatického mosta TESLA BM 484 pri frekvencii 1592 Hz. Jednosmerná vodivosť sa merala vo vákuu 0,1 Pa pomocou elektrometra s vibračným kondenzátorom RFT VA - J-51. Elektrické veličiny boli merané na nenakontakovaných vzorkách, a to z toho dôvodu, aby nanesením kontaktnej vrstvy a jej sušením nebol ovplyvnený obsah FVV vo vzorke.

V meraniach pri lineárnom ohreve sa použila rýchlosť  $2^\circ C/min$ . Pri izotermických ohrevoch sa vzorka vkladala do pece predhriatej na zvolenú teplotu, čím sa dosiahla doba ustálenej teploty  $\sim 15$  min. Výhrevný priestor pece bol uzatvorený s rozmermi  $\varnothing 50 \times 100$  mm a bol prispôsobený na merania v rôznych atmosférach.

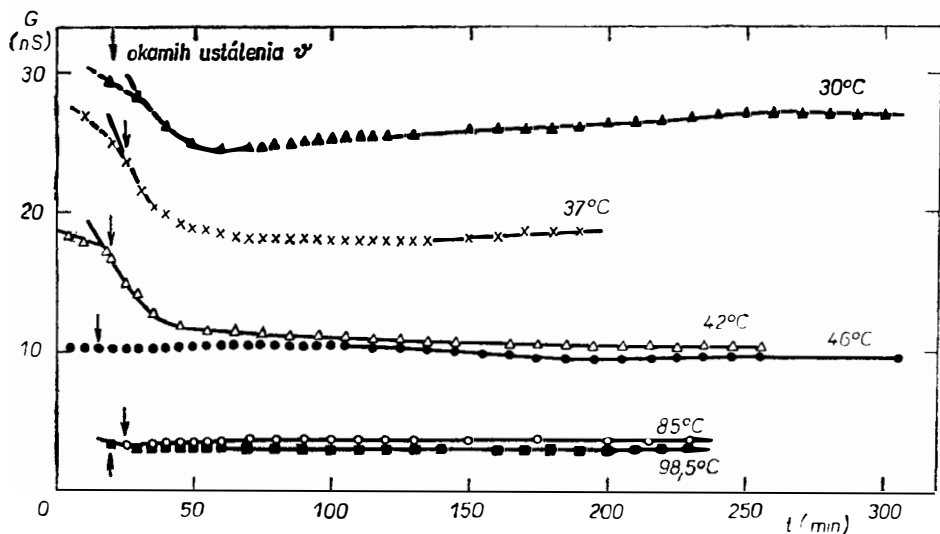
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Meranie elektrickej vodivosti pri lineárnom ohreve (obr. 3) potvrdilo, že uvoľňovanie FVV je dvojstupňový proces, čo je v súlade s výsledkami DTA, DTG a DMA, obr. 1, 2. Rozdiely v charakteristických teplotách zodpovedajúcich maximálnemu rozvoju procesov sú výsledkom rôznych rýchlostí ohrevu a rôznych prostredí pri meraní (pri elektrických meraniach rýchlosť ohrevu  $2^\circ C/min$  a vákuum, pri DTA, DTG a DMA rýchlosť ohrevu  $5^\circ C/min$  a vzduch pri atmosferickom tlaku), ale i rôznych rozmerov vzoriek (pri DTA, DTG boli vzorky valce  $\varnothing 11,6 \times 40$  mm, pri DMA  $\varnothing 11,6 \times 160$  mm) a rôznej schopnosti jednotlivých metód indikovať zmeny v povrchových a v hlbších vrstvách vzorky.

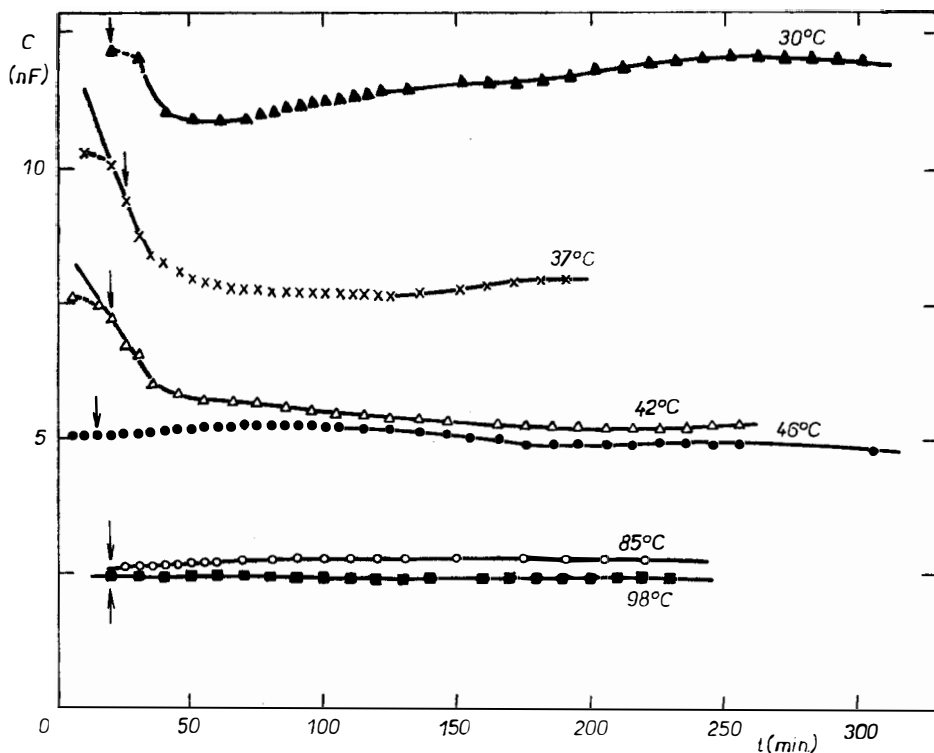


Obr. 3. Teplotná závislosť jednosmernej vodivosti pri lineárnom ohreve  $2^\circ C/min$ .

Dvojstupňovosť v uvoľňovaní FVV poukazuje na dva typy väzieb, ktorými je voda viazaná na elektricky nevykompenzovaných poruchách povrchov kryštálok kaolinitu (prípadne iných flovitých prímiesi). Prvý stupeň zodpovedá uvoľneniu slabovo viazaných molekúl  $H_2O$  zo vzorky, ako to vidieť aj z DTA a DTG, ihneď do začiatku ohrevu.



Obr. 4. Časové závislosti striedavej vodivosti pri izotermických ohrevoch.



Obr. 5. Časové závislosti kapacity pri izotermických ohrevoch.

V jednosmernej elektrickej vodivosti sa prvý stupeň uvoľňovania FVV prejavuje viac ako 10-násobným poklesom vodivosti, obr. 3. Ďalší stupeň uvoľňovania FVV sa podľa výsledkov DTA, DTG a DMA čiastočne prekrýva s doznievaním prvého stupňa a vrcholí pri teplote 100 °C. Jednosmerná elektrická vodivosť v tejto fáze mierne vzrastá, čo poukazuje na to, že mechanizmus uvoľňovania FVV je spojený s migráciou uvoľnených nabitých častíc. Z tohoto vyplýva, že v tomto stupni sa uvoľňuje nielen molekulárna voda, ale aj slabo viazané nabité produkty disociácie vody.

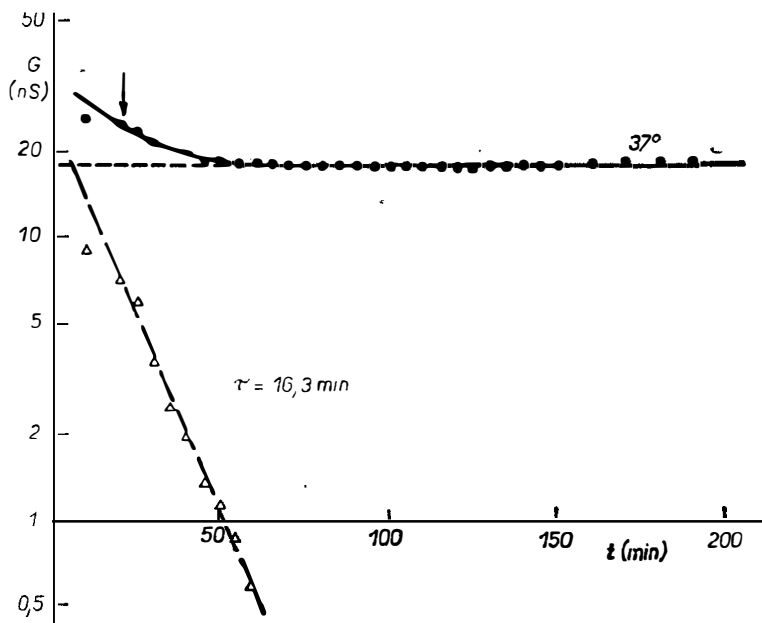
Kinetika procesu uvoľňovania FVV sa sledovala meraním časových závislostí striedavej vodivosti a kapacity vzoriek pri izotermickom ohreve v intervale teplôt 30–100 °C, obr. 4, 5. Okamih ustálenia teploty je označený na grafoch šípkou. Pre prvý stupeň uvoľňovania FVV, pri teplotách do 45 °C, pozorujeme dva časové úseky. V prvom úseku sa časové zmeny vodivosti a kapacity dajú opísať exponenciálnou závislosťou a v druhom úseku sa obe veličiny menia iba málo. Celkový priebeh časovej závislosti možno opísať vzťahom (obr. 6)

$$G = G_0 \exp(-t/\tau) + G_2(t),$$

kde  $(G_0 + G_2(0))$  je extrapolovaná hodnota vodivosti vzorky pre okamžitý ohrev pri  $t = 0$ ,  $G_2(t)$  je vodivosť druhého časového úseku a  $\tau$  je relaxačný čas, pre ktorý platí (v sekundách)

$$\tau = 1,94 \cdot 10^{-5} \exp(0,474/kT),$$

kde hodnota v exponente je aktivačná energia procesu v eV.



Obr. 6. Časová závislosť striedavej vodivosti pri izotermickom ohreve  $\vartheta = 37^\circ\text{C}$  a jej rozklad na exponenciálnu (---) a takmer konštantnú zložku (-.-).

Hodnota aktivačnej energie je blízka výparnému teplu vody (0,439 eV pri 47 °C [6]). Rozdiel oboch veličín udáva väzbovú energiu molekúl vody (0,474 – 0,439 = 0,035 eV), ktoré sa uvoľňujú v tomto štádiu. Nízka hodnota väzbovej energie naznačuje, že uvoľňovaná molekulárna voda je viazaná iba slabými silami od povrchového napätia, resp. kapilárnymi silami. Z tohoto vyplýva, že prvé štádium uvoľňovania FVV odpovedá úniku molekulárnej vody viazanej na povrchu pórov a kapilár. V dôsledku vysokej pórovitosti (30 %) a hustej siete otvorených pórov, ktorých účinok sa zvyšuje malými rozmermi vzorky, nie sú kladené unikajúcej vode prekážky a táto voda je odstránená zo vzorky už pri pomerne nízkych teplotách (40–50 °C). Výrazná časová zmena kapacity vzoriek, obr. 5, pri teplotách vyšších ako 35 °C dokazuje, že dochádza nielen k uvoľňovaniu individuálnych molekúl vody, ale najmä k postupnému zániku vysokokapacitných tenkých vrstiev molekulárnej vody na vnútorných povrchoch. Pokles ustálenej hodnoty kapacity s rastúcou teplotou je dôsledkom vyššieho stupňa odbúrania týchto vrstiev, ako aj individuálnych polárnych molekúl vody a disociovaných iónov, pri vyššej teplote.

Pri vyšších teplotách (nad 50 °C) sme nemohli sledovať kinetiku uvoľňovania slabo viazanej molekulárnej vody, pretože proces jej uvoľňovania bol ukončený skôr ako za 15 min, tj. doby ohrevu vzorky na zvolenú teplotu. V nameraných závislostiach vidíme iba rovnovážny stav odpovedajúci zvolenej teplote.

Pokles striedavej vodivosti s rastúcou teplotou (obr. 4) je dôsledkom znižovania koncentrácie najmä polárne viazaných dipólov molekulárnej vody a disociovaných molekúl vody. Príspevok pohyblivých iónov alkalických kovov k iónovej vodivosti je v sledovanom rozsahu teplôt zanedbateľný [7]. Štriedavá vodivosť o niekoľko rádov prevyšuje jednosmernú vodivosť, pretože k striedavej vodivosti prispieva nielen pohyb voľných nábojov, ale i lokálny pohyb viazaných nábojov.

## ZÁVER

Nezávislými meraniami rôznych fyzikálnych veličín sa zistilo, že uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody je dvojestupňový proces. Prvý stupeň predstavuje uvoľňovanie slabo viazanej molekulárnej vody z povrchov pórov a kapilár. Takto viazaná voda sa uvoľňuje ihneď po začatí ohrevu a najväčšia intenzita uvoľňovania je pri teplotách 40–50 °C. Tento proces je charakterizovaný aktivačnou energiou 0,474 eV, čo súhlasí s energiou uvoľňovania molekulárnej vody viazanej kapilárnymi silami, alebo povrchovým napätím.

Druhý stupeň uvoľňovania FVV naväzuje plynule na prvý stupeň s najväčšou intenzitou uvoľňovania pri teplotách 100–105 °C. Proces uvoľňovania FVV je završený pri teplotách 115–120 °C, obr. 3. Pri tomto procese, popri uvoľňovaní molekulárnej vody, významná úloha prislúcha i transportu nabitých produktov disociácie vody ( $H^+$ ,  $OH^-$ ). Výrazný pokles kapacity vzoriek počas oboch stupňov uvoľňovania FVV svedčí o postupnom zániku vysokokapacitných tenkých polárnych vrstiev molekulárnej vody a produktov jej disociácie na vnútorných povrchoch a bočných plochách kryštálikov kaolinitu.

Literatúra

- [1] Šatava V.: Sklár a keramik 23, 195, (1973).
- [2] Polakoviě J.: Povrchovo-chemické vlastnosti kaolinitu, Seminár o elektroporceláne, prednáška, Nitra, 24. 3. 1984.
- [3] Belinskaja G., Vidrik G.: *Technológia vakuumnej keramiky*, Energia, Moskva, 1977.
- [4] Kozik T., Štubňa I., Roháč J.: Zborník 22. konf. o porceláne. Karlove Vary, 1983, 204.
- [5] Kozik T., Mariani E.: Sklár a keramik 30, 44, (1980).
- [6] Barin I., Knacke O.: *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, Verlag Stahl u. Eisen Düsseldorf, 1973, str. 323.
- [7] Trnovcová V., Kalužná M.: zatiaľ nepublikované výsledky.

РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЭЛЕКТРОФАРФОРОВОЙ СМЕСИ В ПРЕДЕЛАХ ТЕМПЕРАТУРЫ  
ОТ 20 ДО 250 °С

Вера Трновцова\*, Томаш Козик\*\*, Эмиль Мариани\*, Игор Штубня\*\*\*

\*Физический институт Центра электрофизического исследования САН,  
Дубравска цеста 9, 842 28 Братислава

\*\*Заводы сильноточной электротехники, Электропорцелан конц. предпр. Лоуны,  
завод Чаб, 951 24 Нове сады

\*\*\*Педагогический факультет, 949 74 Нитра

На основании измерения электропроводности при постоянном и переменном токе и емкости компактных образцов, приготовленных из фарфоровой сырьевой смеси составом приблизительно 50 % каолинов, 25 % кварца и 25 % полевого шпата технологией вакуумного прессования, было доказано, что эндотермический процесс выделения физически связанной воды является двухступенчатым. Результаты находятся в согласии с данными, полученными с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) и деривационной термогравиметрии (ДТГ). Влияние обеих ступеней выделения физически связанной воды проявляется также и в значениях скорости звука  $c_L$  и внутреннего трения  $b$  измеренных методом динамического механического анализа (ДМА).

Двухступенчатость выделения физически связанной воды является свидетельством двух типов связей, при помощи которых вода связана на электрически нескомпенсированных дефектах поверхностей кристаллов каолинита или других илестых примесей.

Первая ступень представляет собой выделение слабо связанной молекулярной воды с поверхностей пор и капилляр. Связанная таким образом вода выделяется сразу после начала нагрева с наибольшей интенсивностью при температурах 40—50 °С. Данный процесс характерен энергией активации 0,474 эв, что отвечает энергии выделения молекулярной воды, связанной капиллярными силами или поверхностным напряжением. Вторая ступень выделения является непрерывным продолжением первой ступени с наибольшей интенсивностью при температуре 100—105 °С.

Рис. 1. ДТА и ДТГ образцов при линейном нагреве 5 °С/мин.

Рис. 2. Температурная зависимость скорости звука  $c_L$  и коэффициента внутреннего трения  $b$  при линейном нагреве 5 °С/мин.

Рис. 3. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе при линейном нагреве 5 °С/мин.

Рис. 4. Временная зависимость проводимости на переменном токе при изотермических нагревах.

Рис. 5. Временная зависимость емкости при изотермических нагревах.

Рис. 6. Временная зависимость проводимости на переменном токе при изотермическом нагреве  $\vartheta = 37$  °С и ее разложение на экспоненциальную (— — —) и почти постоянную (- - -) части.

RELAXATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF ELECTROPORCELAIN  
COMPACTS OVER THE TEMPERATURE RANGE OF 20–250 °C

Viera Trnovcová\*, Tomáš Kozík\*\*, Emil Mariani\*, Igor Štubňa\*\*\*

\*Physical Institute, Electrophysical Research Centre Slovak Academy of Sciences  
842 28 Bratislava

\*\*Heavy Electrical Engineering Works, Elektroporcelán Concern Corporation Louny, Works Čab,  
951 24 Nové Sady

\*\*\*Pedagogical Faculty, 949 74 Nitra

Measurement of DC and AC electrical conductivity and capacity of compact specimens prepared by vacuum pressing of a porcelain raw material mix containing approximately 50 % kaolin, 25 % quartz and 25 % feldspar showed the endothermal process of releasing the physically bound water was actually a two-stage one. The results are in agreement with the findings obtained by means of differential thermal analysis (DTA) and derivation thermogravimetry (DTG). The effect of both stages of releasing of physically bound water was also discernible in measurements of sound velocity  $c_L$  and internal friction  $b$  by the dynamic mechanical analysis method (DMA).

The two-stage character of liberation of physically bound water is indicative of two types of bonds by which water is held to electrically non-compensated defects on the surface of kaolinite crystals or other clay minerals. The first stage represents the releasing of weakly bound molecular water from the surface of pores and capillaries. This water is released from the very beginning of heating, attaining the highest intensity at 40 to 50 °C. The process is characterized by an activation energy of 0.474 eV which corresponds to the energy of releasing molecular water bound by capillary forces or surface tension. The second stage of liberation is linked directly to the first stage and shows the highest intensity at 100–105 °C.

Fig. 1. DTA and DTG of specimens during linear heating at a rate of 5 °C/min.

Fig. 2. Temperature dependence of sound velocity  $c_L$  and coefficient of internal friction  $b$  during linear heating at a rate of 5 °C/min.

Fig. 3. Temperature dependence of DC conductivity during linear heating at a rate of 2 °C/min.

Fig. 4. Time dependence of AC conductivity during isothermal heating.

Fig. 5. Time dependence of capacity during isothermal heating.

Fig. 6. Time dependence of AC conductivity during isothermal heating  $\vartheta = 37$  °C and its resolving into an exponential component (— — —) and an almost constant component (- - -).

---

## NOVÉ KNIHY

Z publikací společnosti Material Research Society vyběráme:

Interfaces, Superlattices, and thin Films, MRS Proceedings Volume 77 (problematika rozhraní a tenkých filmů)

Advances in Structural Ceramics, MRS Proceedings Volume 78

Characterisation of Defects in Materials, MRS Proceedings Volume 82 (defekty v materiálech)  
Scientific Basis for Nuclear Waste Management, MRS Proceedings Volume 84 (likvidace radioaktivních odpadů)

Microstructural Development During the Hydration of Cement, MRS Proceedings Volume 85 (mikrostruktura a hydratace cementů)

Fly Ash and Coal Conversion By-Products Characterisation, Utilization and Disposal III (využití popílků a odpadních produktů, již 3. sborník MRS), MRS Proceedings Volume 86

Optical Fiber Materials and Properties, MRS Proceedings Volume 88 (optoelektronické materiály)

(Materiály společnosti MRS 1987)

Škvára