

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF UNFIRED PORCELAIN MIXTURE

TOMÁŠ KOZÍK, VIERA TRNOVCOVÁ *, EMIL MARIANI *, IGOR ŠTUBŇA, JÁN ROHÁČ

Faculty of Pedagogy, 949 74 Nitra

* Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, 842 28 Bratislava

Received 28. 1. 1991

Polar water molecules and dissociated H^+ , OH^- ions which are bonded to the surfaces of kaolinite crystals represent the physically bonded water (PBW). The removal of PBW is completed at $360 \pm 10^\circ C$. Above this temperature ac and dc conductivities are mainly dependent on the motion of alkaline ions Na^+ , K^+ , Ca^{++} until the constitution water begins to be removed ($440-460^\circ C$). After thermal treatment at $550^\circ C$, the changes of conductivity in low temperature region were detected. It was caused by the water and OH^- ions which were released in the dehydroxylation and bonded on surface defects and free alkaline ions.

INTRODUCTION

The clay minerals are the basic constituents of the porcelain mixture. The most important of them is kaolinite. Under the influence of heating the kaolinite converts into metakaolinite and next high-temperature forms. All of these changes lead to a new chemical structure, partially, a dehydroxylation which takes place at the temperature above $400^\circ C$, leads to a formation of metakaolinite in virtue of the loss of OH^- groups from the kaolinite lattice. The last model of the metakaolinite lattice takes account of residual OH^- groups in the amount of 12%. These groups are released at $800^\circ C$ [1].

In the effort to improve the technological qualities of kaolins, especially their mechanical properties, the kaolin raws were subject to thermic effect on temperatures above $600^\circ C$. These are the temperatures from the dehydroxylation region. If the thermal exposition sufficient for the loss of OH^- groups from kaolinite and clay minerals, the OH^- ions and H_2O molecules can be bonded on the electric noncompensated surface defects or on the free cations (Na^+ , K^+ , Ca^{++}). These OH^- groups and molecules behave as physically bonded water and affect grinding, filter pressing, drying etc.

In this paper on the basis of the measurement results dc and ac conductivities are confirmed by introduced considerations.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Samples used for studying ac and dc conductivities, were prepared from kaolin and clay minerals (50%), feldspar (25%), quartz (25%) mixed with water. A cylinder with diameter 11.5 mm formed by means of vacuum extruder was sliced into disks 2.4 mm thick. After their preparation and drying to 1 mass % of H_2O , graphite conductive layers on both sides of the disk sample were made.

Direct-current conductivity was measured with a dynamic electrometer (VA-3-51 RFT, Germany) and

the alternating-current conductivity was measured by using parallel equivalent circuit at the frequency of 1592 Hz with a bridge (TESLA BM 484, CSFR). The samples were heated under vacuum 0.1 Pa with the rate of $2^\circ C/min$.

RESULTS AND DISCUSSION

Polar water molecules and dissociated H^+ , OH^- ions which are bonded to the surface of pores, capillaries, and defect sites of crystals represent the physically bonded water (PBW). The PBW is preferably bonded to the lateral surfaces of kaolinite platelike crystals with a higher concentration of broken Si-O and Al-O bonds. The removal of the PBW begins at $60-70^\circ C$ already and corresponds with the decrease of ac conductivity, as it is shown in Fig. 1. This process is dependent on heating rate, size of the sample, ambient atmosphere and under the test conditions the removal of the PBW is completed at $360 \pm 10^\circ C$. Comparing the 1st and the 2nd measurements the decrease of ac conductivity (see Fig. 1) can be explained by decreasing the concentration of localized and delocalized charges. This decreasing is connected with the liberation of the PBW. The shift of temperature values of the start and the end of the conductivity of a steep decrease between the 1st and 2nd runs, is a result of the weakening of bonds described above.

Above the temperature of $360^\circ C$ ac and dc conductivities are mainly dependent on the motion of the free and bonded alkaline ions, especially Na^+ , K^+ . The ac conductivity in this temperature region is given by the relation

$$\sigma_{ac} = (0.2_{-0.1}^{+0.3}) \exp \left(- \frac{1.03 \pm 0.06 \text{ eV}}{kT} \right)$$

and its activation energy comes near to the activation energy of the dc conductivity until the temperature at which the constitution water begins to be removed as it can be seen from the slopes of plots of dc and ac conductivities above $360^\circ C$. During the releasing

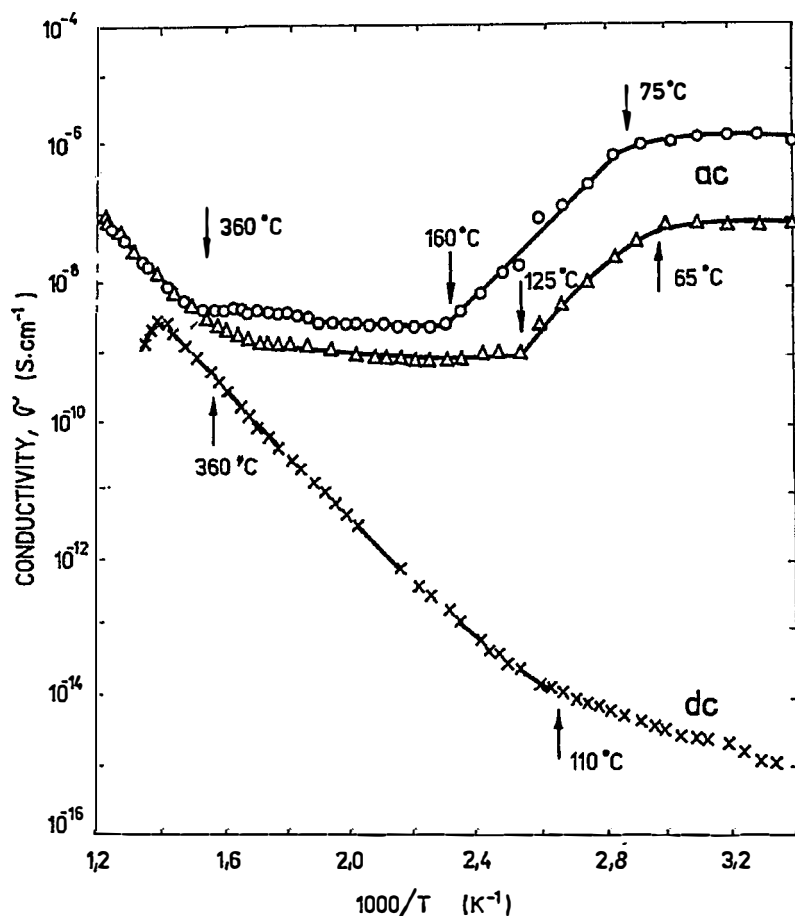


Fig. 1. \circ - ac conductivity without preheating, Δ - ac conductivity after heating at 550°C in the first cycle, \times - dc conductivity after preheating at 150°C .

process the charge transport is given by the migrating protons, or the OH^- ions arising from the dissociated water molecules. The relaxation of polar water molecules and of the localized motion of protons and bonded OH^- ions on electrically uncompensated surface defects of kaolinite and clay mineral crystals or on interlayer cations contributes to the dielectric relaxation and thus also to the ac conductivity. If we take into consideration that the sample reached 550°C with the 1st run of heating, then we should not expect the occurrence of physical water with the 2nd run. In spite of it there were detected changes of conductivity in low temperature region (see the plots of the ac conductivity in Fig. 1). It is caused by the water released in the dehydroxylation process of the 1st heating and in virtue of low temperature it remained in the sample in the form of physically bonded water.

Dehydroxylation is reflected by the decreasing of the dc conductivity which starts at 440°C in the case of the unfired sample. In the repeated thermal treat-

ment the shift of the start of dehydroxylation to a higher temperature can be detected. In Fig. 2 this particular fact is shown. The transient decrease of the dc conductivity is connected with the decreasing of the concentration of free charge carriers, mainly Na^+ , K^+ , Ca^{++} due to the reaction between these ions and molecules H_2O or OH^- formed in dehydroxylation. These associates are able to reorientate in the electric field and therefore their availability does not affect the ac conductivity. It can be seen in the Fig. 1 above 360°C . The presence of alkaline ions was confirmed by the chemical analysis of the sample dissolved in the bidistilled water. There were found 0.18 mg/g Na^+ ions, 0.10 mg/g K^+ ions and 0.23 mg/g Ca^{++} ions the water solution and 0.25 mg/g Na^+ , 0.59 mg/g K^+ and 2.20 mg/g Ca^{++} in the sediment.

After the extinction of transient bonds between H_2O , OH^- , H_3O^+ and electrically uncompensated defects and ions Na^+ , K^+ , Ca^{++} , the dc conductivity begins to increase with the increasing temperature due to the charge carriers liberation, see the dc con-

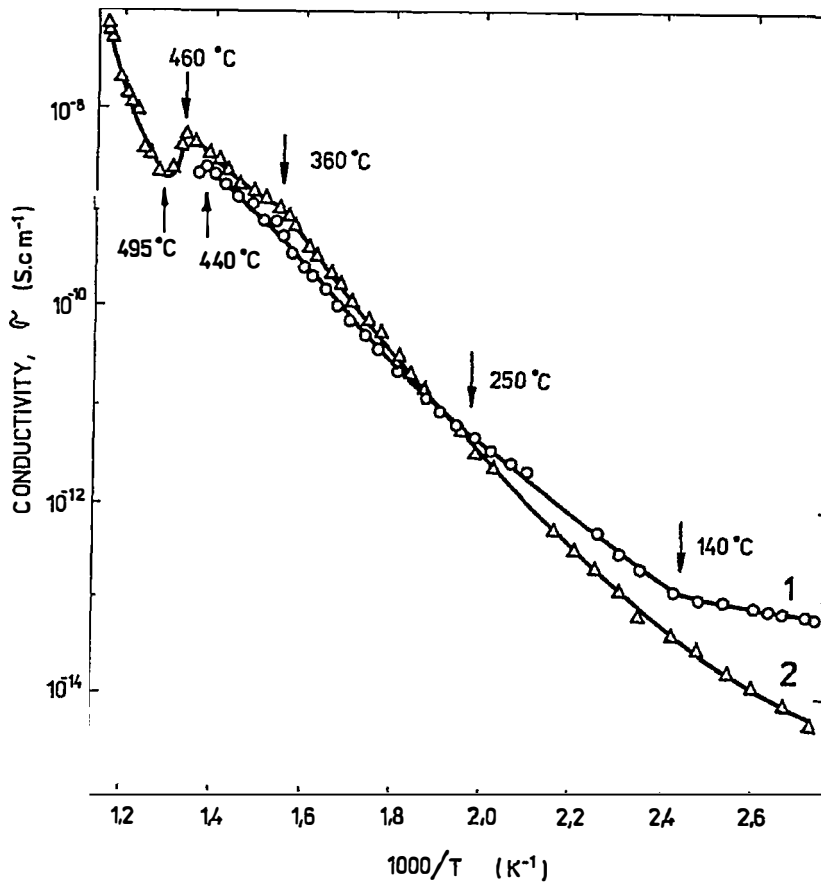


Fig. 2. Temperature dependence of the dc conductivity (\circ, Δ), 1 - after preheating at 150°C (\circ), 2 - after the partial dehydroxylation in the first cycle (460°C), (Δ).

ductivity plot above 495°C in Fig. 2. This assumption is in line with the changes in the sample, namely with the destruction of octahedron layers in the kaolin lattice.

CONCLUSIONS

The decrease of the dc conductivity of the porcelain mixture in the dehydroxylation temperature region is caused by the molecules H_2O , OH^- groups and H_3O^+ complexes which are bonded:

- on electrically noncompensated defects of clay minerals,
- on free cations Na^+ , K^+ , Ca^+ .

The above facts are important for the thermal treatment of kaolin raw and porcelain mixtures.

References

- [1] Mac Kenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H., Bowden, M.E.: J. Amer. Ceram. Soc., 68, 1985, p. 293-297.

TEPLOTNÁ ZÁVISLOSŤ ELEKTRICKEJ VODIVOSTI NEVYPÁLENEJ PORCELÁNOVEJ ZMESI

TOMÁŠ KOZÍK, VIERA TRNOVCOVÁ⁺, EMIL MARIANI⁺, IGOR ŠTUBŇA, JÁN ROHÁČ

Pedagogická fakulta, 949 74 Nitra
⁺Fyzikálny ústav Slovenskej akadémie vied,
 842 28 Bratislava

Polárne molekuly vody a ióny H^+ , OH^- viazané k defektom a nachádzajúce sa v póroch predstavujú fyzikálne viazanú vodu. Jej únik zo vzorky sa končí pri 360°C , obr. 1. Nad touto teplotou elektrická vodivosť sa určuje transportom iónov Na^+ , Ca^{++} a podriadi sa exponenciálnemu zákonu s aktivačnou energiou 1,03 eV až do začiatku dehydroxidácie ($440\text{--}460^\circ\text{C}$). Potom sa nosičmi náboja stávajú i H^+ a OH^- pochádzajúce z kaolinitovej mriežky. Pri opakovanom ohreve vzorky, predtým vyhriatej na 550°C bola zistená zmena vodivosti v nízkoteplotnej oblasti, čo sa vysvetľuje prítomnosťou molekúl vody a iónov H^+ , OH^- , ktoré ostali v štruktúre naviazané na defekty alebo na alkalické kationy. Prítomnosť kationov bola potvrdená chemickou analýzou. Po strate väzieb medzi H_2O , OH^- , H_3O^+ a alkalickými kationmi, alebo elektric-

ky neskompenzovanými povrchovými poruchami, s rastom teploty elektrická vodivosť začíná narastať, obr. 2:

Obr. 1. O – ac vodivosť bez predohrevu, Δ – ac vodivosť po predohreve na 550°C v 1. cykle, \times – dc vodivosť po predohreve na 150°C .

Obr. 2. Teplotná závislosť dc vodivosti (O, Δ), 1 – po predohreve na 150°C (O), 2 – po čiastočnej dehydroxidácii v prvom cykle (460°C), (Δ).

Zajímavosti

SULFIDOVÁ SKLA na bázi Ga_2S_3 obsahujúci vzácne zeminy jsou předmětem zájmu vědeckých pracovníků především z hlediska využití těchto skel při výrobě optických vláken, polovodičů apod. Ačkoliv Ga_2S_3 netvoří sklo snadno, rychlé zchlazení je možným způsobem jejich přípravy. Prudkým zchlazením vzniká neuspořádaná struktura typu wurtzitur, avšak přidáním Ga_2S_3 k ostatním sulfidům v určitém množství má za následek snadnou tvorbu skla. Práce francouzských výzkumných pracovníků potvrdily, že Ga_2S_3 tvoří sklo s většinou sulfidů z řady lanthanidů s výjimkou Tm, Yb a Lu. Sulfidové sklo na bázi Ga_2S_3 obsahující vzácne zeminy je světle žluté barvy a vykazuje širokou oblast prostupnosti od 0,5–10 μm . Index lomu těchto skel se pohybuje kolem 2,5 při vlnové délce 500 nm. Index lomu závisí na podmínkách prudkého ochlazení, na intervalech homogenizace a na obsahu sulfidů ve skle. Při dopování těchto skel ionty Nd se objevují fluorescenční vlastnosti umožňující využití těchto skel pro laserové aplikace. Tato skla se vyznačují dobrou stabilitou a vysokou transformační teplotou (620°C).

(Am. Cer. Soc. Bull., 69, č. 12, 1990, s. 1977–1984)

Fryntová

AMERICKÝ TRH S PROGRESIVNÍMI OPTICKÝMI MATERIÁLY se bude, podle prognózy Business Communications Co., během příštích pěti let zvyšovat ročně o 4,3% a dosáhne hodnoty téměř 120 mil. \$. Postupně se bude také měnit procentické zastoupení tří hlavních sektorů této oblasti trhu, kterými jsou – vojenská technika, průmysl a lékařství, věda a výzkum. V současné době většina tržeb činných přibližně 96 mil. \$ pochází z oblasti vojenské techniky (41%). Věda a výzkum tvoří 30% celkového trhu a zbývajících 29% patří do oblasti průmyslu a lékařství. Do roku 1995 by se měl podíl vojenského sektoru snížit na 37%. Výrobci těchto materiálů budou muset hledat náhradní odběratele v civilním sektoru, kde existuje celá řada aplikací – např. v oblasti monitorování znečištění, přístrojové techniky apod. Kromě toho existují významné světové projekty zaměřené na výzkum biosféry země. Jde o projekty nazvané „Mission to Planet Earth“.

(Ceram. Ind., 136, č. 1, 1991, s. 10–11)

Fryntová

ROZSÁHLEJŠÍ ROZVOJ POUŽÍVÁNÍ TENKÝCH VRSTEV je do určité míry omežován problémy spojenými s vytvořením pevné vazby mezi podložkou a vrstvou. Výzkumní pracovníci Argonne National Laboratory pracují na vývoji procesů zajišťujících pevné vazby vrstev s téměř jakoukoli podložkou. Nový proces přípravy povlaku vyvinutý v této laboratoři zlepšuje jak adhezi tak mikrostrukturní vlastnosti vrstev aplikovaných na kovové a keramické podložky. Proces nese zkratku IBAD (ion-beam-assisted deposition). Využití tohoto procesu se očekává v oblasti mikroelektroniky, optiky, tribologie apod. Výhodou procesu IBAD je i značné snížení spotřeby energie – jedná se o setinu až tisícinu spotřeby energie ve srovnání s předchozími procesy. Navíc povlaky mohou dosahovat 50–100 násobně vyšší tloušťky. Proces IBAD je kombinací dvou metod – implantace iontů a tepelného napařování.

(Ceram. Ind., 136, č. 3, 1991, s. 24–28)

Fryntová

SÉRIE SUPRAVODIČŮ vyrobených z tzv. „melt-powder/melt-textured growth“ materiálů vyrobených metodou MGA (melt growth a alignment) byla uvedena na trh firmou HiTc Superconco Inc., Tullytown, USA. Materiál, který je výsledkem vědeckého zkoumání několika institucí je vyráběn v mnoha tvarech – jako kuličky, tyčinky, trubice, tyče, desky, disky apod. Kritická hodnota hustoty proudu dosahuje při 77 K 3500 A/cm^2 , při 4,2 K $100\,000\text{ A/cm}^2$. Bylo dokázáno, že materiály MGA jsou tvořeny téměř čistými fázemi.

(Ceram. Ind., 136, č. 6, 1991, s. 12)

Fryntová

PÁJKA NA BÁZI INDIA (#HIS) vyvinutá americkou firmou Supersolder Technologies Inc., Boston, může být použita k snadnému a přímému pájení supravodivých materiálů. Jak je uváděno, proces probíhá při teplotě nižší než je 80°C , což eliminuje problémy se ztrátou kyslíku a difúzí india do supravodiče.

(Ceram. Ind., 136, č. 6, 1991, s. 12)

Fryntová