

# VISKOZITA SKLOVIN V SOUSTAVĚ $\text{SiO}_2$ — $\text{PbO}$ — $\text{BaO}$ — $\text{K}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{O}$

LADISLAV ŠAŠEK, NGUYEN VAN TU

Katedra technologie silikátů  
Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

Došlo 13. 9. 1982

Metodou plánovaných faktorových experimentů typu  $2^N$  byly stanoveny rovnice pro výpočet konstant  $a$  a  $b$  ze vztahu  $\log(\log \eta) = a + b \log T$ , kterým lze vyjádřit teplotní závislost viskozity sklovín uvedené soustavy v širokém teplotním intervalu. Dále byly stanoveny rovnice pro výpočet teploty určité viskozity sklovín ( $\log \eta = 3; 4; 5; 7,65; 11,2$  a  $13,1$ ). Oba druhy rovnic umožňují výpočet uvedených hodnot z chemického složení zkoumaných skel. Vliv jednotlivých oxidů ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  a  $\text{PbO}$ ) byl kvantifikován hodnotou faktoru  $f_j$ , vyjádřenou diferencí teplot ( $\Delta t$  ( $^{\circ}\text{C}$ )), kterou vyvolává záměna 1 hmot. %  $\text{SiO}_2$  za daný oxid.

## ÚVOD

Viskozita je jednou z nejdůležitějších fyzikálně chemických vlastností sklovín, a to jak z hlediska teoretických úvah o struktuře, tak i z hlediska technologie tvarovacích procesů. Vzhledem k významu viskozity skloviny a její teplotní závislosti bylo dosud navrženo velké množství nejrůznějších vztahů a mechanismů, které vycházejí z teoretických představ o struktuře sklotvorných látek a mechanismu viskozního toku. Výpočet viskozity sklovín však dosud není možný ani z uvedených teoretických modelů, ani z aditivních metod použitím obecně platných faktorů pro jednotlivé oxidy, neboť jejich vliv na viskozitu olovnatých sklovín není dán pouze obsahem vlastního oxida ve sklovině, ale též i současnou přítomností určitého obsahu druhých oxidů.

Cílem předložené práce je určit regresní rovnice pro zvolenou soustavu olovnatých skel, které by umožnily vypočítat hodnotu viskozity zkoumaných sklovín z jejich chemického složení s dostatečnou přesností ( $\pm 0,02 \log \eta$ ). Vzhledem k tomu, že ve sklovinách uvedené soustavy není možno předpokládat aditivní chování, budou v regresních rovnicích stanoveny i regresní koeficienty všech interakcí mezi použitými oxidy, což si vyžádá experimentální provedení úplného faktorového pokusu typu  $2^N$ , neboť bude obsah každého oxida uvažován na dvou základních úrovních (minimální a maximální).

## TEORETICKÁ ČÁST

### Vliv chemického složení na viskozitu olovnatých skel

V binární soustavě  $\text{PbO}$ — $\text{SiO}_2$  se viskozita skloviny s přibývajícím obsahem  $\text{PbO}$  silně snižuje. Vztah mezi obsahem  $\text{PbO}$  a  $\log \eta$  je za izotermních podmínek téměř přímkový. Vliv  $\text{PbO}$  je výraznější s klesající teplotou skloviny a naopak vliv teploty je výraznější u sklovín obsahujících nižší obsah  $\text{PbO}$ .

Viskozitou v ternárních soustavách se zabýval Frohberg [3], Pohlman [4], Pospelov [5] a Skornjakov [6]. Pohlman [4] zjistil, že skloviny s vyšším obsahem  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2$  mají nižší hodnotu viskozity, nežli skloviny bohaté na  $\text{PbO}$ . Pospelov [5] se zabýval měřením viskozity skel v soustavě  $\text{PbSiO}_3$ — $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  v oblasti

měknutí skel  $\eta = 10^8$  až  $10^{15}$  dPa . s. Autor uvádí, že teplotní závislost viskozity je dobře popsána vztahem (1) a (2)

$$\log \eta = a + \frac{b}{T^2}, \quad (1)$$

$$\log \eta = a + \frac{b}{T} \exp\left(\frac{c}{T}\right). \quad (2)$$

Skornjakov [6] provedl rozsáhlou studii viskozity sklovín v soustavě  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — $\text{PbSiO}_3$ — $\text{SiO}_2$  při vysokých teplotách a uvádí, že nahrazení  $\text{SiO}_2$  oxidem sodným nebo olovnatým vede vždy ke snížení viskozity skloviny. Rovněž tak nahrazení  $\text{PbO}$  oxidem sodným způsobí od 32 do 50 mol. % při konstantním obsahu 50 mol. %  $\text{SiO}_2$  snížení viskozity skloviny. Při další záměně oxidem sodným pozoroval autor naopak zvyšování viskozity v těchto sklovinách. Autor dále uvádí, že jednoduchý Frenkelův vztah pro vyjádření teplotní závislosti viskozity (3) není vhodný pro širokou teplotní oblast stejně tak jako pro ostatní druhy skloviny [2]

$$\log \eta = a + \frac{b}{T}. \quad (3)$$

Vztah (1) doporučuje pro vyjádření teplotní závislosti viskozity olovnatých sklovín, ale až pro oblast vyšších teplot (nad teplotou liquidus).

Bonetti a Barbon [7] se soustředili na systém  $\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{K}_2\text{O}$ — $\text{PbO}$ , přičemž hlavní pozornost věnovali vlivu vzájemného poměru alkalických oxidů na viskozitu olovnatých skel. Bylo zjištěno, že se stoupajícím množstvím  $\text{K}_2\text{O}$  na úkor  $\text{Na}_2\text{O}$  dochází k nárůstu viskozity. Maximálních hodnot bylo dosaženo při poměru  $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1$ . Toto maximum bylo zjištěno u transformační teploty  $T_g$ , dilatometrické teploty měknutí  $T_d$  a teploty Littletonova bodu měknutí skla. Při vyšších teplotách vliv kombinace alkalických oxidů zaniká. Herbert a Prodhomme [8] použili metodu plánovaných faktorových experimentů pro výpočet viskozity sklovín v soustavě  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{K}_2\text{O}$ — $\text{PbO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  z jejich chemického složení. Pro vyjádření teplotní závislosti viskozity sklovín použili vztah (4)

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (4)$$

ve kterém předpokládali funkční závislost konstant  $A$ ,  $B$  a  $T_0$  na chemickém složení skel. Stanovili koeficienty pro  $\text{PbO}$  a  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ostatní koeficienty převzali z práce [9]. Chemické složení olovnatých skel je uvedeno v tab. I. Tabulka II uvádí hodnoty koeficientů pro jednotlivé oxidy, které autoři použili ke svým výpočtům. Konstanty ze vztahu (4) počítali takto:

$$A = \sum a_i m_i, \quad B = \sum b_i m_i, \quad T_0 = \sum c_i m_i,$$

kde  $a_i$ ,  $b_i$  a  $T_0$ , jsou koeficienty pro jednotlivé oxidy,  
 $m_i$  — molární procenta odpovídajících oxidů.

Fanderlik a Skřivan [10] provedli výzkum některých fyzikálních vlastností olovnatých sklovín v soustavě  $\text{SiO}_2$ — $\text{PbO}$ — $\text{K}_2\text{O}$ , kde  $\text{K}_2\text{O}$  byl částečně (do 3 hmot. %) nahrazován dalšími oxidy ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Autoři stanovili regresní rovnice pro výpočet teploty bodu měknutí podle Littletona (5)

*Viskozita sklovin v soustavě SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O*

*Tabulka I*

Chemické složení měřených skel v soustavě  
SiO<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>O—K<sub>2</sub>O—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—PbO

Označení skel	Koncentrace jednotlivých oxidů (mol.)					
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
B 573	0,202	0,054	—	0,137	0,046	1,000
B 572	0,086	0,147	—	0,137	0,046	1,000
D 816	0,066	0,136	0,003	0,134	0,011	1,000
P 1	0,064	0,119	—	0,138	0,026	1,000
P 2	0,065	0,136	0,003	0,128	0,015	1,000

*Tabulka II*

Koefficienty  $a_t$ ,  $b_t$ ,  $T_{0t}$  pro výpočet konstant  $A$ ,  $B$  a  $T_0$   
z chemického složení

Složky skel	Konstanty ze vztahu (4)		
	$a_t$	$b_t$	$T_{0t}$
SiO <sub>2</sub>	1,4550	5736,4	198,1
Na <sub>2</sub> O	—1,4788	—6039,7	—25,0
K <sub>2</sub> O	0,3850	—1,4396	—321,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5138	2253,4	294,4
PbO	—1,3058	—5880,0	—275,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—15,8800	7271,1	521,4

a teploty bodu tečení podle Lillieho (6) z chemického složení uvedených skel. V regresních rovnicích značí  $X$  obsah oxidů ve hmot. %.

$$\begin{aligned} t_{\log \eta = 7,65} (\text{°C}) &= 845 - 12,0 X_{\text{Na}_2\text{O}} - 1,7 X_{\text{CaO}} - 4,3 X_{\text{BaO}} - \\ &- 2,4 X_{\text{MgO}} - 3,0 X_{\text{ZnO}} + 3,6 X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 6,3 X_{\text{B}_2\text{O}_3} - 4,6 X_{\text{PbO}}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} t_{\log \eta = 5} (\text{°C}) &= 1157,6 - 12,0 X_{\text{Na}_2\text{O}} - 8,2 X_{\text{CaO}} - 8,7 X_{\text{BaO}} - \\ &- 8,8 X_{\text{MgO}} - 7,0 X_{\text{ZnO}} + 4,3 X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 13,3 X_{\text{B}_2\text{O}_3} - 7,1 X_{\text{PbO}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Tyto rovnice lze aplikovat pro výpočet teplot uvedených viskozitních bodů s dostatečnou přesností (diference teplot mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami se pohybuje v rozmezí 0 až 6 °C).

Lakatos a Johansson [11] zkoumali vztahy mezi viskozitou a teplotou olovnatých sklovin v soustavě Na<sub>2</sub>O—K<sub>2</sub>O—PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>. Zjistili, že teplotu tavení olovnatých skel ( $\log \eta = 2$ ) lze snížit přidáním několika hmot. % Na<sub>2</sub>O nebo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o 100 až 150 °C a tím snížit i spotřebu energie při tavení těchto skel. Li<sub>2</sub>O snižuje viskozitu olovnatých sklovin stejně jako u sklovin jiných soustav. Účinek bivalentních kationtů je však specifický. Nejmenší ionty Zn<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> viskozitu zvyšují. Větší ionty Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> a Ba<sup>2+</sup> viskozitu naopak snižují, ale méně než v sodno-vápenato-křemičitých sklovinách.

## Metody měření viskozity olovnatých sklovin

Nejpoužívanějšími metodami měření viskozity olovnatých sklovin v oblasti nízkých teplot jsou stejně jako u jiných soustav metoda prodlužování skleněného vlákna při určitém zatížení, metoda ohybu tyčinky nebo trámečku při definovaném centrálním zatížení a metoda vnikání těliska ve tvaru kuželeta, válce nebo koule do destičky skla. Při vysokých teplotách se používá v zásadě dvou metod, a to metody koncentrických válců (Margulesovy absolutní metody) a metody zavěšené kuličky (relativní metody). Všechna tato měření jsou však časově i přístrojově velmi náročná. Pro rychlé určení viskozitní křivky se proto často provádí měření jen určitých viskozitních bodů (např. transformační teploty určené z ohybu na dilatační křivce, teploty bodu měknutí podle Littletona, bodu tečení podle Lillieho, bodu vnoření podle Dietzela atd.), ze kterých po dosazení do empirických rovnic pro vyjádření závislosti viskozity na teplotě můžeme stanovit konstanty v těchto rovnicích a rekonstruovat s dostatečnou přesností celou viskozitní křivku. Podrobný popis metod a přístrojů na měření viskozity skel a sklovin, jakož i způsob vyhodnocení naměřených dat je uveden v práci [13].

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### Definice výchozích podmínek

Vyšetřování vlivu chemického složení na viskozitu olovnatých sklovin bylo provedeno metodou plánovaných faktorových experimentů, při kterých se uvažovaly jednotlivé oxidy na dvou základních úrovních (minimálního a maximálního obsahu). Proto se jednalo o faktorový pokus typu  $2^N$ , tj. o faktorový experiment nekrácený, který umožňuje i stanovení hodnoty vzájemných interakcí mezi jednotlivými oxidy.

Uvažované rozpětí pro jednotlivé oxidy (faktory) ve hmot. %:

Faktor  $X_1$  — PbO ... 18—24 hmot. %,  
 faktor  $X_2$  — BaO ... 3—7 hmot. %,  
 faktor  $X_3$  — K<sub>2</sub>O ... 5—10 hmot. %,  
 faktor  $X_4$  — Na<sub>2</sub>O ... 3—5 hmot. %.

Obsah oxidu křemičitého jako závisle proměnné byl dán doplňkem do 100 %.

Použité suroviny

Suroviny, které byly použity při tavení pokusních skel 1 až 16 a skel ověřovacích 17 až 19 měly následující kvalitu: Sklářský písek TS 15, uhličitan sodný p. a., dusičnan sodný p. a., uhličitan draselný p. a., dusičnan draselný p. a., uhličitan barnatý p. a., suřík rakouský s obsahem 31,78 hmot. % PbO a oxid arsenitý p. a.

#### Vlastní provedení experimentu

Pro jednodušší výpočet regresních koeficientů byly zavedeny tzv. transformované souřadnice  $x_j$  [14, 15], které byly s původními hodnotami obsahů jednotlivých oxidů (faktorů) ve vztahu (7)

$$x_j = \frac{X_j - \bar{X}_j}{h_j}, \quad (7)$$

kde  $X_j$  je hodnota  $j$ -tého faktoru před transformací,

$\bar{X}_j$  — základní úroveň  $j$ -tého faktoru (střední hodnota faktoru před transformací),

$h_j$  — krok úrovně  $j$ -tého faktoru před transformací (vzdálenost středu od mezní hodnoty).

*Viskozita sklovin v soustavě SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O*

Dosazením do vztahu (7) dostaneme vztahy pro výpočet hodnot nezávisle proměnných faktorů v transformovaných souřadnicích  $x_j$ :

$$\begin{aligned} \text{PbO} \dots x_1 &= \frac{X_1 - 21}{3} & \text{K}_2\text{O} \dots x_3 &= \frac{X_3 - 7,5}{2,5} \\ \text{BaO} \dots x_2 &= \frac{X_2 - 5}{2} & \text{Na}_2\text{O} \dots x_4 &= X_4 - 4 \end{aligned} \quad (8)$$

Pro vyjádření teplotní závislosti viskozity olovnatých sklovin byl použit vztah (9)

$$\log(\log \eta) = a + b \log T. \quad (9)$$

Určení chemického složení faktorových pokusných skel.

Chemické složení pokusných skel 1 až 16 vyplynulo ze znaménkového schématu úplného faktorového experimentu typu  $2^N$  uvedeného v tab. X, dosazením za  $\oplus$  horní úroveň a za  $\ominus$  dolní úroveň uvažovaného obsahu nezávisle proměnných faktorů před transformací. Takto zjištěné chemické složení pokusných skel 1 až 16 a chemické složení ověřovacích skel je uvedeno v tab. III.

*Tabulka III*

Chemické složení pokusných a ověřovacích skel

Číslo skla	Obsah jednotlivých oxidů				
	PbO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
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	54
17+	20	4	8	4	64
18+	19	5	9,5	3,5	63
19+	21	5	7,5	4	62,5

Skla označená křížkem jsou skla ověřovací

### Příprava pokusných skel

Tavení skel bylo prováděno při teplotě 1440 °C po dobu 4 h v korudových kelímecích. Při navázkách byla uvažována korekce na těkání PbO, které bylo stanoveno při pokusných tavbách chemickým rozborem utavených skel (navázky

PbO byly zvětšeny o 1,5 % hmot.). Dále byl v pokusných sklovinách analyticky určen obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který přešel do skel z korundových kelímků (jednalo se o hodnoty pohybující se v rozmezí 0,2 až 0,4 hmot. %).

Výpočet koeficientů z regresních rovnic pro konstanty  $a$  a  $b$  ze vztahu (9) a rovnice pro výpočet určité viskozity skloviny.

Vzhledem k použitým transformovaným souřadnicím a typu faktorového pokusu se výpočet regresních koeficientů prováděl podle vztahů:

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{16} y_i}{16}; \quad b_j = \frac{\sum_{i=1}^{16} x_{ji} y_i}{16}; \quad b_{j_1, j_2} = \frac{\sum_{i=1}^{16} x_{j_1 i} x_{j_2 i} y_i}{16},$$

$$b_{j_1, j_2, j_3} = \frac{\sum_{i=1}^{16} x_{j_1 i} x_{j_2 i} x_{j_3 i} y_i}{16}; \quad b_{j_1, j_2, j_3, j_4} = \frac{\sum_{i=1}^{16} x_{j_1 i} x_{j_2 i} x_{j_3 i} x_{j_4 i} y_i}{16},$$

kde  $i = 1, 2, 3, \dots, 16$ ,

$j = 1, 2, 3, 4$ ,

$j_1 \neq j_2 \neq j_3 \neq j_4$

za hodnoty transformovaných souřadnic  $x_i$  a jednotlivých interakcí  $x_{j_1 i} x_{j_2 i}$ ,  $x_{j_1 i} x_{j_2 i} x_{j_3 i}$  a  $x_{j_1 i} x_{j_2 i} x_{j_3 i} x_{j_4 i}$  se dosadí hodnoty ze znaménkového schématu (viz tab. X). Za hodnoty  $y_i$  se dosadí v případě výpočtu konstant  $a$  a  $b$  příslušné vypočtené hodnoty konstant  $a_i$  a  $b_i$  zjištěné z experimentálních dat a v případě regresních rovnic pro výpočet teploty příslušné viskozity skloviny se za hodnotu  $y_i$  dosadí experimentálně zjištěné hodnoty teplot příslušných viskozit ve °C (viz např. tab. V).

### Měření viskozity a způsob vyhodnocení naměřených dat

Viskozita byla měřena na dvou přístrojích, a to v oblasti vyšších teplot ( $\eta = 10^2$  až  $10^4$  dPa · s) bylo měření prováděno na upraveném přístroji „bodu vnoření“ [12] a v transformační oblasti metodou penetrační [13]. Kromě toho byla z dilatačních křivek určena teplota transformace  $T_g$  a teplota měknutí  $T_d$ , odpovídající viskozitám  $\log \eta = 13,1$  a  $11,2$ . Spojením všech naměřených hodnot do výpočtu konstant  $a$  a  $b$  ze vztahu (9)  $\log(\log \eta) = a + b \log T$  byly stanoveny rovnice pro teplotní závislosti pro všechna pokusná skla 1 až 16. Vypočtené hodnoty konstant  $a_i$  a  $b_i$  pro jednotlivá pokusná skla jsou uvedeny v tab. IV společně s hodnotami  $a_i$  a  $b_i$ , které byly dodatečně vypočteny ze stanovených regresních rovnic na základě chemického složení skel. Regresní rovnice pro výpočet konstant  $a$  a  $b$  ze vztahu (9) jako funkce transformovaných souřadnic a jejich interakcí pro širokou teplotní oblast 1450 až 450 °C jsou uvedeny pod čísla (10) a (11)

$$a = 6,3864 + 0,1056x_1 + 0,0418x_2 + 0,0899x_3 + 0,0704x_4 + 0,0026x_1x_2 + \\ + 0,0678x_1x_3 + 0,0358x_1x_4 - 0,0259x_2x_3 + 0,0121x_2x_4 + 0,0691x_3x_4 - \\ - 0,0293x_1x_2x_3 - 0,0070x_1x_2x_4 + 0,0336x_1x_3x_4 + 0,0415x_2x_3x_4 - \\ - 0,0439x_1x_2x_3x_4, \quad (10)$$

$$b = -1,8510 - 0,0395x_1 - 0,0166x_2 - 0,0385x_3 - 0,0301x_4 - 0,0006x_1x_2 - \\ - 0,0230x_1x_3 - 0,0130x_1x_4 + 0,0083x_2x_3 - 0,0036x_2x_4 - 0,0235x_3x_4 + \\ + 0,0103x_1x_2x_3 + 0,0027x_1x_2x_4 - 0,0109x_1x_3x_4 - 0,0138x_2x_3x_4 \\ + 0,0156x_1x_2x_3x_4 \quad (11)$$

*Viskozita sklovín v soustavě SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O*

*Tabulka IV*

Hodnoty konstant  $a$  a  $b$  z rovnice  $\log(\log \eta) = a + b \log T$   
pro pokusné skla 1 až 16 faktorového pokusu 2<sup>4</sup> pro širokou teplotní oblast  
(tavení až chlazení skla) a skla ověřovací 17 až 19

Číslo skla	Hodnoty konstant $a$ a $b$			
	$a_t$		$b_t$	
	naměřené	vypočtené	naměřené	vypočtené
1	6,157548	6,157545	-1,75425	-1,754248
2	6,238541	6,238541	-1,78715	-1,787266
3	6,361494	6,361494	-1,828739	-1,828618
4	6,294745	6,294743	-1,81505	-1,815161
5	6,288164	6,288162	-1,80977	-1,809787
6	6,422900	6,422898	-1,85339	-1,853393
7	6,171094	6,171089	-1,77980	-1,779790
8	6,225837	6,225837	-1,80286	-1,802976
9	6,230780	6,230779	-1,79921	-1,790329
10	6,454455	6,454455	-1,87492	-1,874919
11	6,227105	6,227104	-1,79137	-1,791370
12	6,520259	6,520259	-1,91022	-1,910238
13	6,866695	6,866697	-2,03181	-2,031814
14	6,444952	6,444952	-1,87629	-1,876278
15	6,427309	6,427290	-1,87403	-1,874040
16	6,850831	6,850830	-2,02721	-2,027180
17	6,310196	6,337013	-1,82384	-1,833220
18	6,305967	6,309895	-1,82472	-1,826052
19	6,407109	6,386418	-1,85759	-1,851006

*Tabulka V*

Teploty odpovídající určitým viskozitám pokusných skel

Číslo skla	Hodnoty teplot odpovídající určitým viskozitám					
	v $\log \eta$					
	3	4	5	7,65	11,2	13,1
1	1457	1196	1020	742	540	472
2	1401	1152	985	719	524	460
3	1378	1138	976	717	528	465
4	1331	1096	938	685	503	442
5	1353	1113	953	696	511	448
6	1341	1109	953	701	518	456
7	1309	1072	914	662	482	418
8	1271	1043	890	646	471	410
9	1304	1071	914	664	488	420
10	1269	1050	901	663	490	430
11	1343	1108	946	688	505	440
12	1184	981	842	620	457	400
13	1123	938	812	607	458	398
14	1243	1027	882	647	478	418
15	1223	1010	866	635	470	408
16	1120	936	810	605	455	399

Obě regresní rovnice vykazují vysoký stupeň korelace s hodnotami stanovenými experimentálně (viz tab. IV pro pokusná skla 1 až 16 a skla ověřovací. V tab. VII až IX jsou pro ověřovací skla přímo porovnány vypočtené a experimentálně zjištěné hodnoty  $\log \eta$  včetně diferencí mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami.

*Tabulka VI*  
Hodnoty faktorů  $f_j$  pro různé viskozity v široké oblasti teplot

Název oxidů	Hodnota $f_j$ pro různé hodnoty viskozity $\log \eta$					
	3	4	5	7,65	11,2	13,1
PbO	—12,55	—10,50	—7,40	—4,43	—2,42	—2,31
BaO	—11,48	—8,67	—7,10	—4,55	—2,87	—2,37
K <sub>2</sub> O	—24,76	—19,71	—16,33	—11,29	—7,65	—6,85
Na <sub>2</sub> O	—48,00	—37,84	—31,46	—21,79	—14,50	—13,62

*Tabulka VII*  
Hodnoty  $\log \eta$  změřené, vyrovnané a vypočtené z regresních rovnic  
z chemického složení pro sklo 17

Teplota (°C)	log $\eta_{změr.}$	log $\eta_{vyrov.}$	log $\eta_{vyp.}$	$\Delta \log \eta$
1440	2,56	2,58	2,56	0,02
1400	2,70	2,70	2,68	0,02
1350	2,86	2,85	2,83	0,02
1300	3,02	3,02	3,00	0,02
1250	3,20	3,20	3,18	0,02
1200	3,40	3,40	3,38	0,02
1150	3,59	3,62	3,60	0,02
560	9,65	9,62	9,61	0,01
530	10,18	10,29	10,28	0,01
510	10,74	10,77	10,78	—0,01
493	11,20	11,21	11,21	0,00
430	13,10	13,11	13,10	0,01

### Stanovení teplotních faktorů pro určité viskozity sklovin

Z experimentálně stanovených regresních rovnic pro výpočet konstant  $a$  a  $b$  ze vztahu (9) byly pro pokusná skla 1 až 16 vypočteny teploty odpovídající určitým hodnotám viskozity ( $\log \eta = 3, 4, 5, 7,65, 11,2$  a  $13,1$ ). Z vypočtených teplot byly dále vyčísleny regresní koeficienty lineárních rozvojů pro stanovení teplot shora uvedených viskozit z chemického složení skel. V tab. V jsou uvedeny vypočtené hodnoty teplot pro určité hodnoty viskozit. Regresní rovnice pro výpočet teplot pro  $\log \eta = 3, 4, 5, 7,65, 11,2$  a  $13,1$  jsou uvedeny pod čísly (12) až (17).

$$\begin{aligned}
 t_{\log \eta=3} (\text{°C}) = & 1290,7 - 37,65x_1 - 22,96x_2 - 61,90x_3 - \\
 & - 48,0x_4 + 1,79x_1x_2 - 7,42x_1x_3 - 7,55x_1x_4 + 3,33x_2x_3 + \\
 & + 2,94x_2x_4 - 6,18x_3x_4 + 5,77x_1x_2x_3 + 2,32x_1x_2x_4 - 0,46x_1x_3x_4 - \\
 & - 5,55x_2x_3x_4 + 11,2x_1x_2x_3x_4, \quad (12)
 \end{aligned}$$

*Viskozita sklovin v soustavě SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O*

*Tabulka VIII*

Hodnoty log  $\eta$  změřené, vyrovnané a vypočtené z regresních rovnic  
z chemického složení pro sklo 18

Teplota (°C)	log $\eta_{\text{změr.}}$	log $\eta_{\text{vyrov.}}$	log $\eta_{\text{vyp.}}$	$\Delta \log \eta$
1440	2,54	2,54	2,54	0,00
1400	2,65	2,65	2,65	0,00
1350	2,80	2,80	2,80	0,00
1300	2,96	2,97	2,97	0,00
1250	3,16	3,15	3,15	0,00
1200	3,36	3,29	3,30	-0,01
1150	3,58	3,57	3,56	0,01
1100	3,81	3,81	3,81	0,00
545	9,79	9,79	9,79	0,00
530	10,15	10,13	10,13	0,00
500	10,88	10,86	10,86	0,00
487	11,20	11,20	11,20	0,00
425	13,10	13,09	13,10	0,01

*Tabulka IX*

Hodnoty log  $\eta$  změřené, vyrovnané a vypočtené z regresních rovnic  
z chemického složení pro střed. sklo

Teplota (°C)	log $\eta_{\text{změr.}}$	log $\eta_{\text{vyrov.}}$	log $\eta_{\text{vyp.}}$	$\Delta \log \eta$
1440	2,50	2,51	2,51	0,00
1400	2,63	2,62	2,63	-0,01
1350	2,77	2,78	2,78	0,00
1300	2,95	2,94	2,95	-0,01
1250	3,14	3,12	3,13	-0,01
1200	3,34	3,33	3,33	0,00
1150	3,51	3,55	3,55	0,00
1100	3,82	3,79	3,79	0,00
540	9,96	10,03	10,00	0,03
505	10,84	10,89	10,85	0,04
495	11,20	11,15	11,11	0,04
434	13,10	13,00	12,97	0,03

$$t_{\log \eta=4} \text{ (°C)} = 1064,9 - 31,5x_1 - 17,3x_2 + 49,3x_3 - 37,84x_4 + 1,42x_2x_3 + 3,12x_2x_4 - 3,43x_3x_4 + 1,32x_1x_2 - 3,97x_1x_3 - 5,72x_1x_4 + 4,17x_1x_2x_3 + 1,41x_1x_2x_4 + 0,67x_1x_3x_4 - 3,28x_2x_3x_4 + 8,05x_1x_2x_3x_4, \quad (13)$$

$$t_{\log \eta=5} \text{ (°C)} = 912,6 - 22,2x_1 - 14,01x_2 - 40,82x_3 - 31,5x_4 + 1,25x_1x_2 - 2,1x_1x_3 - 4,39x_1x_4 + 0,52x_2x_3 + 2,84x_2x_4 - 1,61x_3x_4 + 2,98x_1x_2x_3 + 1,16x_1x_2x_4 + 1,18x_1x_3x_4 - 1,84x_2x_3x_4 + 5,94x_1x_2x_3x_4, \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
 t_{\log \eta = 7,65} (\text{°C}) = & 668,6 - 13,29x_1 - 9,11x_2 - 28,22x_3 - \\
 & - 21,79x_4 + 1,07x_1x_2 - 0,57x_1x_3 - 2,4x_1x_4 - 0,73x_2x_3 + \\
 & + 2,52x_2x_4 + 0,95x_3x_4 + 1,25x_1x_2x_3 + 0,71x_1x_2x_4 + 1,86x_1x_3x_4 + \\
 & + 0,27x_2x_3x_4 + 2,88x_1x_2x_3x_4,
 \end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
 t_{\log \eta = 11,2} (\text{°C}) = & 492,4 - 7,25x_1 - 5,57x_2 - 19,13x_3 - \\
 & - 14,5x_4 + 0,88x_1x_2 + 2,55x_1x_3 - 0,88x_1x_4 - 1,5x_2x_3 + \\
 & + 1,63x_2x_4 + 1,5x_3x_4 + 0,63x_1x_2x_3 + 1,25x_1x_2x_4 + 2,13x_1x_3x_4 - \\
 & - 1,38x_2x_3x_4 + 1,27x_1x_2x_3x_4,
 \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
 t_{\log \eta = 13,1} (\text{°C}) = & 430,3 - 6,63x_1 - 4,75x_2 - 17,12x_3 - 13,6x_4 + \\
 & + 1,38x_1x_2 + 2,25x_1x_3 - 1,25x_1x_4 - 2,13x_2x_3 + 2,37x_2x_4 + \\
 & + 2,25x_3x_4 + 0,25x_1x_2x_3 + 0,75x_1x_2x_4 + 2,37x_1x_3x_4 + \\
 & + 2,25x_2x_3x_4 + 0,38x_1x_2x_3x_4.
 \end{aligned} \tag{17}$$

Z regresních koeficientů vztahů (12) až (17) byly dále vypočteny hodnoty faktorů  $f_j$  pro jednotlivé oxidy u středového skla (viz tab. VI). Faktory uvádějí hodnotu teploty, o kterou je nutno středovou sklovinu buď ohřát (v případě kladného zna-

Tabulka X

Znaménkové schéma úplného faktorového pokusu pro čtyři nezávisle proměnné faktory, které se uvažují na dvou základních úrovních  $\oplus$  hodnota maximální a  $\ominus$  hodnota minimální, typu 2<sup>a</sup>.

Pořadové číslo pokusu	Matice nezávisle proměnných a jejich interakcí														
	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
1	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	+
2	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—
3	—	+	—	—	—	+	+	—	—	—	—	+	—	+	—
4	—	—	+	—	+	—	+	—	—	—	—	—	+	+	—
5	—	—	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+	—
6	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—
7	—	+	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	+	—
8	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
9	+	—	—	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	+
10	+	—	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	+
11	—	+	—	+	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	+
12	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—
13	+	—	+	+	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
14	+	+	—	+	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
15	+	+	+	—	+	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

ménka) nebo ochladit (v případě záporného znaménka), aby sklovinu opět vykazovala stejnou hodnotu viskozity, jakou měla před provedenou záměnou 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> za daný oxid. Z hodnot faktorů vyplynulo, že při uvedené záměně chemického složení skloviny dochází ve všech případech ke snížení teploty skloviny, aby byla

zachována výchozí hodnota viskozity. Míru snížení viskozity je možno zapsat pro jednotlivé oxidy nerovností:

$$\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{PbO} > \text{BaO}. \quad (18)$$

Kromě určených teplotních faktorů pro středovou sklovину byly tyto faktory vypočteny i pro další faktorová skla 1 až 16, která pokrývají celý rozsah uvažovaného chemického složení skel. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. XII až XVII. Kromě hodnot vyjádřených v diferencích teplot ve °C byly vypočteny přímé diference logaritmu viskozity u těchto skel, vyvolané rovněž záměnou 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> za daný oxid při stejných hodnotách viskozity. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. XVIII až XXI.

*Tabulka XI*

Hodnoty konstant  $a_t$  a  $b_t$  ze vztahu (9) pro středová skla, která byla 4krát natavena a proměnena za účelem stanovení střední kvadratické chyby jednoho měření

Číslo skla	Hodnoty konstant ze vztahu (9)	
	$a_t$	$b_t$
1	6,38741	1,85700
2	6,38415	1,85650
3	6,38917	1,85110
4	6,38324	1,85850

*Tabulka XII*

Hodnoty faktorů  $f_j$  oxidů (PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O) pro hodnotu  $\log \eta = 3$  faktorových sklovín 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů $f_j$ (°C)			
	PbO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	—9,35	—19,84	—25,23	—52,10
2	—9,35	—14,94	—26,45	—48,52
3	—6,08	—19,84	—13,78	—17,36
4	—10,37	—5,53	—25,23	—30,04
5	—8,15	—2,47	—16,41	—52,10
6	—6,08	—14,94	—23,69	—49,30
7	—14,34	—5,53	—13,78	—62,30
8	—24,72	—21,66	—16,41	—30,04
9	—8,15	—15,33	—36,28	—48,52
10	—10,37	—11,49	—26,45	—73,10
11	—16,73	—2,47	—31,76	—17,36
12	—10,67	—21,66	—31,76	—62,30
13	—24,72	—0,58	—36,28	—73,10
14	—16,73	—15,33	—24,48	—49,30
15	—14,34	—11,49	—23,69	—51,29
16	—10,67	—0,58	—24,48	—51,29

Tabulka XIII

Hodnoty faktorů  $f_j$  oxidů (PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O)  
pro hodnotu log  $\eta = 4$  pokusných sklovin 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů $f_j$ (°C)			
	PbO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	—8,31	—14,46	—19,92	—41,06
2	—8,31	—10,67	—20,53	—40,56
3	—5,78	—14,46	—13,06	—14,98
4	—8,82	—5,88	—19,92	—26,60
5	—8,14	—1,42	—14,14	—41,06
6	—5,78	—10,67	—19,88	—41,04
7	—11,46	—5,88	—13,06	—45,84
8	—18,49	—15,50	—14,14	—26,60
9	—8,14	—10,91	—26,56	—40,56
10	—8,82	—9,85	—20,53	—55,62
11	—14,47	—1,42	—25,40	—14,98
12	—8,52	—15,50	—25,40	—45,84
13	—18,49	—0,55	—26,56	—55,62
14	—14,47	—10,91	—18,27	—41,04
15	—11,46	—9,85	—19,88	—37,02
16	—8,52	—0,55	—18,27	—37,02

Tabulka XIV

Hodnoty faktorů  $f_j$  oxidů (PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O)  
pro hodnotu log  $\eta = 5$  pokusných sklovin 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů $f_j$ (°C)			
	PbO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	—5,86	—11,13	—16,50	—33,78
2	—5,86	—8,08	—16,76	—35,36
3	—3,83	—11,13	—12,24	—14,86
4	—6,07	—5,81	—16,50	—23,80
5	—6,39	—1,67	—12,51	—33,78
6	—3,83	—8,08	—17,24	—35,56
7	—7,99	—5,81	—12,24	—36,00
8	—12,95	—11,91	—12,51	—23,80
9	—6,39	—8,18	—20,38	—35,36
10	—6,07	—8,68	—16,76	—44,42
11	—10,73	—1,67	—20,70	—14,86
12	—5,39	—11,91	—20,70	—36,00
13	—12,95	—0,58	—20,38	—44,42
14	—10,73	—8,18	—14,30	—35,56
15	—7,99	—8,68	—17,24	—28,22
16	—5,39	—0,58	—14,30	—28,22

*Viskozita sklovín v soustavě SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O*

*Tabulka XV*

Hodnoty faktorů  $f_j$  oxidů (PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O)  
pro hodnotu log  $\eta = 7,65$  pokusných sklovín 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů $f_j$ (°C)			
	PbO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	—3,86	—6,31	—11,40	—22,90
2	—3,86	—4,32	—11,13	—27,08
3	—2,54	—6,31	—10,90	—14,06
4	—3,64	—5,68	—11,40	—19,50
5	—5,26	—1,89	—10,04	—22,90
6	—2,54	—4,32	—13,24	—26,92
7	—4,48	—5,68	—10,90	—21,10
8	—6,39	—6,48	—10,04	—19,50
9	—5,26	—4,24	—11,40	—27,08
10	—3,64	—6,95	—11,13	—27,76
11	—6,82	—1,89	—13,72	—14,06
12	—2,45	—6,48	—13,72	—21,06
13	—6,39	—0,57	—11,40	—27,76
14	—6,82	—4,24	—8,47	—26,92
15	—4,48	—6,95	—13,24	—15,00
16	—2,45	—0,57	—8,47	—15,00

*Tabulka XVI*

Hodnoty faktorů  $f_j$  oxidů (PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O)  
pro hodnotu log  $\eta = 11,2$  pokusných sklovín 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktorů $f_j$ (°C)			
	PbO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	—2,25	—3,68	—8,51	—16,02
2	—2,25	—3,41	—7,90	—22,00
3	—2,07	—3,68	—8,09	—9,97
4	—1,75	—3,16	—8,51	—11,99
5	—4,25	—0,65	—6,89	—16,02
6	—2,07	—3,41	—8,51	—16,03
7	—2,42	—3,16	—8,09	—16,52
8	—2,59	—5,43	—6,89	—11,99
9	—4,25	—0,42	—4,91	—22,00
10	—1,75	—4,17	—7,90	—14,53
11	—4,09	—0,65	—10,72	—9,97
12	+0,09	—5,43	—10,72	—16,52
13	—2,59	—1,40	—4,91	—14,53
14	—4,09	—0,42	—5,69	—16,03
15	—2,42	—4,17	—8,51	—8,98
16	+0,09	—1,40	—5,69	—8,98

Tabulka XVII

Hodnoty faktorů  $f_j$  oxidů (PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O) pro hodnotu  $\log \eta = 13,1$   
pokusných sklovín 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota faktoru $f_j$ (°C)			
	PbO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	—2,01	—1,75	—6,00	—12,01
2	—2,01	—0,99	—5,99	—19,99
3	—1,50	—1,75	—9,40	—12,51
4	—2,00	—6,00	—6,00	—15,99
5	—4,67	—2,00	—7,59	—12,01
6	—1,50	—0,99	—9,60	—19,01
7	—1,67	—6,00	—9,40	—9,01
8	—2,01	—2,51	—7,59	—15,99
9	—4,67	—0,50	—4,40	—19,99
10	—2,00	—5,50	—5,99	—16,01
11	—3,67	—2,00	—8,00	—12,51
12	—0,17	—2,51	—8,00	—8,77
13	—2,01	+0,25	—4,40	—16,25
14	—3,67	—0,50	—3,80	—19,01
15	—1,67	—5,50	—9,60	—5,51
16	—0,17	+0,25	—3,80	—4,51

Tabulka XVIII

Změna hodnoty  $\log \eta$  vyvolaná záměnou 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> oxidem olovnatým v pokusných sklovinách 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota $\Delta \log \eta$ při $\log \eta = 3; 7,65$ a $13,1$		
	3	7,65	13,1
1	—0,029	—0,052	—0,053
2	—0,029	—0,052	—0,053
3	—0,020	—0,036	—0,048
4	—0,036	—0,051	—0,066
5	—0,027	—0,076	—0,155
6	—0,020	—0,036	—0,048
7	—0,049	—0,065	—0,056
8	—0,089	—0,097	—0,053
9	—0,027	—0,076	—0,161
10	—0,036	—0,051	—0,067
11	—0,057	—0,098	—0,121
12	—0,042	—0,036	—0,006
13	—0,111	—0,097	—0,053
14	—0,057	—0,098	—0,121
15	—0,055	—0,065	—0,056
16	—0,042	—0,036	—0,006

*Viskozita sklovin v soustavě SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O*

*Tabulka XIX*

Změna hodnoty log  $\eta$  vyvolaná záměnou 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> oxidem barnatým v pokusných sklovinách 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota $\Delta \log \eta$ při $\log \eta = 3; 7,65$ a $13,1$		
	3	7,65	13,1
1	—0,062	—0,085	—0,046
2	—0,046	—0,058	—0,026
3	—0,065	—0,089	—0,056
4	—0,019	—0,079	—0,198
5	—0,008	—0,027	—0,066
6	—0,049	—0,061	—0,032
7	—0,019	—0,082	—0,201
8	—0,078	—0,098	—0,066
9	—0,051	—0,061	—0,017
10	—0,040	—0,097	—0,184
11	—0,008	—0,027	—0,066
12	—0,085	—0,095	—0,088
13	—0,003	—0,008	+0,006
14	—0,052	—0,061	—0,016
15	—0,044	—0,102	—0,184
16	—0,002	—0,008	+0,009

*Tabulka XX*

Změna hodnoty log  $\eta$  vyvolaná záměnou 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> oxidem draselným v pokusných sklovinách 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota $\Delta \log \eta$ při $\log \eta = 3; 7,65$ a $13,1$		
	3	7,65	13,1
1	—0,078	—0,153	—0,158
2	—0,082	—0,149	—0,157
3	—0,045	—0,155	—0,301
4	—0,088	—0,160	—0,198
5	—0,054	—0,145	—0,252
6	—0,078	—0,188	—0,301
7	—0,047	—0,158	—0,315
8	—0,059	—0,152	—0,200
9	—0,120	—0,165	—0,152
10	—0,092	—0,156	—0,201
11	—0,108	—0,197	—0,264
12	—0,125	—0,202	—0,282
13	—0,163	—0,173	—0,116
14	—0,083	—0,122	—0,125
15	—0,091	—0,195	—0,322
16	—0,096	—0,124	—0,134

## Tabulka XXI

Změna hodnoty  $\log \eta$  vyvolaná záměnou 1 hmot. %  $\text{SiO}_2$  oxidem sodným v pokusních sklovinách 1 až 16

Označení skloviny	Hodnota $\Delta \log \eta$ při $\log \eta = 3; 7,65$ a $13,1$		
	3	7,65	13,1
1	-0,162	-0,308	-0,367
2	-0,150	-0,365	-0,527
3	-0,057	-0,199	-0,400
4	-0,104	-0,273	-0,528
5	-0,173	-0,331	-0,399
6	-0,162	-0,382	-0,608
7	-0,213	-0,306	-0,302
8	-0,108	-0,296	-0,422
9	-0,161	-0,391	-0,690
10	-0,254	-0,389	-0,536
11	-0,059	-0,202	-0,412
12	-0,245	-0,309	-0,309
13	-0,328	-0,421	-0,428
14	-0,168	-0,387	-0,627
15	-0,197	-0,221	-0,151
16	-0,202	-0,220	-0,159

## Stanovení střední kvadratické chyby jednoho měření

Střední kvadratická chyba jednoho měření byla stanovena ze čtyřikráte opakovávaného tavení a měření středového skla podle vzorce

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}, \quad (19)$$

kde  $n$  je počet měření (v tomto případě  $n = 4$ ),

$Y_i$  — hodnota konstanty  $a_i$  nebo  $b_i$  stanovená z experimentálních dat pro  $i$ -té středové sklo (viz tab. XI),

$\bar{Y}$  — střední hodnota konstant  $a_i$  nebo  $b_i$  z opakováně tavených a měřených středových skel.

Pro konstantu  $a$  bylo určeno, že hodnota  $\sigma_a = \pm 2,77 \cdot 10^{-3}$  a pro konstantu  $b$  bylo určeno, že hodnota  $\sigma_b = \pm 3,23 \cdot 10^{-3}$ .

## DISKUSE VÝSLEDKŮ

Vliv jednotlivých oxidů ( $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$ ) na viskozitu sklovin v soustavě  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$  byl sledován úplným faktorovým experimentem typu 24. Ze stanovených regresních rovnic pro konstanty  $a$  a  $b$  ze vztahu (9) bylo možno provést podrobné vyhodnocení jak závislosti viskozity na obsahu jednotlivých oxidů v uvedených sklovinách, tak i závislosti viskozity na teplotě. Velmi cenné informace byly získány z výpočtu diferencí viskozit a jím příslušných teplot při záměně 1 hmot. %  $\text{SiO}_2$  za daný oxid, a to jednak ve sklovině středové (kde obsah jednotlivých oxidů se nacházel na střední hodnotě uvažovaného rozpětí),

jednak v pokusných sklovinách 1 až 16, ve kterých se při záměně uvažovaly i jednotlivé interakce mezi oxidy. Vypočtené hodnoty faktorů  $f_j$  (°C) pro středovou sklovinu jsou uvedeny v tab. VI, pro pokusné skloviny 1 až 16 v tab. XII až XVII. V tab. XVIII až XXI jsou uvedeny změny hodnot  $\Delta \log \eta = 3; 7,65; 13,1$  vyvolané záměnou 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> oxidu PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O v pokusných sklovinách 1 až 16.

Z vypočtených hodnot faktorů  $f_j$  i hodnot  $\Delta \log \eta$  jednoznačně vyplynulo, že vliv jednotlivých oxidů na viskozitu olovnatých sklovin není aditivní funkcí pouze obsahu jednotlivých složek skla, ale že výsledná hodnota viskozity závisí i na vzájemných poměrech jednotlivých oxidů, a to jak v oblasti nízkých viskozit, při vyšších teplotách, tak i v oblasti vysokých viskozit při nízkých teplotách skloviny.

#### **Vliv PbO na viskozitu olovnatých sklovin**

Z hodnot, uvedených v tab. XII až XXI, je názorně vidět, že záměna SiO<sub>2</sub> za PbO vyvolá maximální změnu teploty příslušné viskozity tehdy, když obsahy, BaO se nacházejí na dolní úrovni (tj. na 3 hmot. %) a obsah K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O na horní úrovni (tj. K<sub>2</sub>O = 10 hmot. % a Na<sub>2</sub>O = 5 hmot. %). Tento maximální účinek záměny SiO<sub>2</sub> za PbO na hodnotu  $\Delta t$  (°C) nezávisí na obsahu PbO. Stejně hodnoty  $\Delta t$  (°C) je dosaženo jak ve sklovinách s dolní (sklo 8), tak i s horní úrovní obsahu PbO (sklo 13). Hodnota  $\Delta t$  (°C) ve středové sklovině (kde vliv vzájemných interakcí mezi jednotlivými oxidy je nulový, neboť hodnoty transformovaných součadnic  $x_j = 0$ ) dosahuje —12,55 °C. Nejnižšího efektu záměny SiO<sub>2</sub> za PbO bylo dosaženo ve sklovině, která obsahovala BaO na horní úrovni (tj. BaO = 7), zatím co obsah K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O byl na dolní úrovni (K<sub>2</sub>O = 5 hmot. % a Na<sub>2</sub>O = 3 hmot. %) uvažovaného rozpětí. Ani v tomto případě nezávisel výsledek na obsahu PbO (minimum hodnoty  $\Delta t$  (°C) bylo jak ve sklovině s horní — sklovinou č. 6, tak i s dolní hranicí obsahu PbO — sklovinou č. 3). Při dalších kombinacích se hodnoty  $\Delta t$  (°C) i jím příslušné hodnoty změn  $\Delta \log \eta$  pohybují mezi uvedenými krajními hodnotami.

#### **Vyhodnocení vlivu BaO na viskozitu olovnatých sklovin**

Se stoupajícím obsahem BaO (jakož i oxidů PbO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O) v olovnatých sklovinách hodnota viskozity klesá. Záměna 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> za BaO vyvolá změnu teploty příslušné viskozity skloviny přibližně na stejně úrovni jako záměna 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> za oxid olovnatý (změna  $\Delta t$  (°C) se v celém sledovaném rozpětí chemického složení sklovin např. při viskozitě  $\log \eta = 3$  pohybuje mezi hodnotami —0,58 až —21,66 °C). Maximální hodnoty  $\Delta t$  (°C) bylo dosaženo v těch sklovinách, které obsahovaly minimální úroveň PbO (18 hmot. %) a současně maximální úroveň oxidu draselného (10 hmot. %) a oxidu sodného (5 hmot. %). Naopak minimální hodnoty  $\Delta t$  (°C) vykazovaly při záměně 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> za BaO ty skloviny, ve kterých byly oxidy PbO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O na svých horních úrovních (tj. PbO = 24 hmot. %, K<sub>2</sub>O = 10 hmot. % a Na<sub>2</sub>O = 5 hmot. %).

#### **Vliv alkalických oxidů na viskozitu olovnatých sklovin**

Stoupající obsah alkalických oxidů v olovnatých sklovinách vyvolává dosti výrazné snížení jejich viskozity s tím, že vliv K<sub>2</sub>O oproti vlivu Na<sub>2</sub>O je přibližně poloviční. Přesto však je i vliv K<sub>2</sub>O větší nežli vliv PbO nebo BaO. Např. záměna 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> za K<sub>2</sub>O ve sklovinách 1 až 16 při viskozitě  $\log \eta = 3$  vyvolá změnu  $\Delta t$  (°C) od —13,78 do —36,28 °C a za Na<sub>2</sub>O je změna  $\Delta t$  (°C) ještě výraznější, a to

od  $-17,36$  do  $-73,10$  °C. Maximální hodnoty  $\Delta t$  (°C) bylo dosaženo v těch sklovinách, ve kterých byl obsah oxidu barnatého na dolní úrovni (tj. 3 hmot. %) a obsah PbO a druhého alkalického oxidu na horní úrovni (tj. PbO = 24 hmot. % a K<sub>2</sub>O = 10 hmot. %, nebo Na<sub>2</sub>O = 5 hmot. %). Naopak minimálních hodnot,  $\Delta t$  (°C) bylo dosaženo ve sklovinách obsahujících horní úroveň obsahu BaO (tj. 7 hmot. %) a dolní úroveň obsahu PbO (tj. 18 hmot. %) a K<sub>2</sub>O (5 hmot. %) nebo Na<sub>2</sub>O (3 hmot. %).

Všechny uvedené hodnoty mají společný znak v tom, že vypočtené faktory pro jednotlivé oxidy vyjádřené jak differencí teplot  $\Delta t$  (°C), tak i hodnotami  $\Delta \log \eta$  se dosti mění podle výše obsahu druhých oxidů, které skloviny obsahují. Tím byla potvrzena domněnka, že pro olovnaté skloviny nelze použít aditivní metody výpočtu viskozity, z obecně platných faktorů stanovených pro jednotlivé oxidy ať již formou differencí teplot nebo differencí logaritmů viskozity.

Z vypočtených hodnot  $\Delta t$  (°C) i  $\Delta \log \eta$  vyplynulo, že oxid barnatý vystupuje v celém sledovaném rozsahu chemického složení sklovin jako oxid, zpevňující strukturu sklovin, která se pak obtížně uvolňuje i přídavkem PbO a alkalických oxidů na úkor obsahu SiO<sub>2</sub>. Vyšší obsah BaO v olovnatých sklovinách bude tudíž nepříznivě ovlivňovat viskozitu sklovin, což se nepříznivě projeví i na zvýšení tavících a čeřících teplot, a tím i na spotřebě energie na tavení těchto skel.

## ZÁVĚR

Aplikace plánovaných úplných faktorových experimentů typu 2<sup>N</sup>, při kterých se uvažují dvě základní úrovně jednotlivých faktorů (dolní ⊖ a horní ⊕) na stanovení regresních rovnic pro výpočet teplotní závislosti viskozity olovnatých sklovin z jejich chemického složení se plně osvědčila. Pro vyjádření teplotní závislosti viskozity plně vyhovoval vztah (9)

$$\log (\log \eta) = a + b \log T,$$

ve kterém konstanty  $a$  a  $b$  se podařilo vyjádřit regresními rovnicemi jako funkce chemického složení olovnatých skel. Hodnoty viskozit získané výpočtem z těchto rovnic vykazují vysoký stupeň korelace. Výsledky práce dále potvrdily, že úplné faktorové pokusy podávají významnější informaci, než krácené faktorové pokusy, neboť umožňují stanovení i jednotlivých interakcí mezi použitými oxidy, což se v případě vyšetřované soustavy olovnatých sklovin ukázalo jako velmi významné.

Stanovené hodnoty faktorů  $f_j$  ať již formou  $\Delta t$  (°C) nebo hodnotou  $\Delta \log \eta$  určité viskozity sklovin při náhradě 1 hmot. % SiO<sub>2</sub> za jednotlivé oxidy PbO, BaO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O potvrdily významnost interakcí a současně nemožnost použití obecně platných faktorů pro výpočet viskozity olovnatých sklovin aditivními metodami, neboť hodnota faktorů pro shora uvedené oxidy se mění podle množství dalších oxidů současně přítomných ve sklovině, a to dosti podstatně. I tato zjištěná skutečnost potvrdila oprávněnost navrženého postupu výpočtu viskozity olovnatých sklovin metodou regresních rovnic, ve kterých jsou uvažovány i interakce mezi jednotlivými oxidy. Dále z výsledků vyplynulo, že oxid barnatý v olovnatých sklovinách v kombinaci s oxidy PbO, K<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>O zvyšuje jejich viskozitu, a tím i teplotu tavení a čeření. Jeho obsah by tudíž neměl překročit hodnotu 3 hmot. %.

## Literatura

- [1] Šašek L.: Silikáty 21, 291 (1977).
- [2] Šašek L., Kovandová J.: Sborník VŠCHT Praha, řada L 6, 5 (1975).

- [3] Frohberg M. G.: *Glastechn. Ber.* **37**, 453 (1964).
- [4] Pohlman H. J.: *Glastechn. Ber.* **49**, 177 (1976).
- [5] Posepov B. A.: *Sborník Fyziko-chim. svojstva trojnoj sítémy Na<sub>2</sub>O—PbO—SiO<sub>2</sub>*. Metalurgija, Leningrad 1949, s. 70.
- [6] Skornjakov M. M.: *Sborník Fyziko-chim. svojstva trojnoj sítémy Na<sub>2</sub>O—PbO—SiO<sub>2</sub>*. Metalurgija, Leningrad 1949, s. 39.
- [7] Bonetti G., Barbon F.: *Revista staz. Sper. vetro* **5**, 49 (1975).
- [8] Herbert J., Prodhomme M.: *Verres refract.* **30**, 219 (1975).
- [9] Lakatos T., Johansson J. G.: *Glass Technol.* **13**, 80 (1972).
- [10] Fanderlik I., Skřivan M.: *Sborník IX. Congrès International du Verre Versailles*. Paříž 1971, s. 237.
- [11] Lakatos T., Johanson J. G.: *Glass* **56**, 159, 174, 229 (1979).
- [12] Šášek L.: *Silikáty* **11**, 389 (1967).
- [13] Šášek L. a kol.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*. SNTL/ALFA, Praha 1981.
- [14] Šášek L.: *Silikáty* **16**, 209 (1972).
- [15] Šášek L., Meissnerová H., Kovandová J.: *Sborník VŠCHT Praha, řada L* **7**, 149 (1977).

## ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛОМАСС В СИСТЕМЕ SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O

Ладислав Шашек, Нгуен Van Tu

кафедра технологии силикатов Химико-технологического института  
166 28 Прага

Методом планированных факторовых экспериментов типа 2<sup>N</sup> устанавливали уравнения для расчета констант *a* и *b* из отношения  $\log(\log \eta) = a + b \log T$ , с помощью которого можно выразить температурную зависимость вязкости стекломасс приводимой системы в широком температурном интервале. Далее устанавливали уравнения для расчета определенной вязкости стекломасс ( $\log \eta = 3, 4, 5, 7, 65, 11, 2$  и  $13, 1$ ). Оба вида уравнений предоставляют возможность расчета приводимых величин на основании химического состава исследуемых стекол. Влияние отдельных оксидов (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaO и PbO) квантитативизировали величиной факторов *f<sub>j</sub>*, выражаемой разностью температур  $\Delta t$  (°C), вызываемой заменой 1 % по весу SiO<sub>2</sub> за данный оксид. Установленные величины *f<sub>j</sub>* формой  $\Delta t$  (°C) или величиной  $\Delta \log \eta$  определенной вязкости стекломасс при замене 1 % по весу SiO<sub>2</sub> за отдельные оксиды PbO, BaO, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O являются свидетельством значения взаимодействий и одновременно невозможности применения общедействующих факторов *f<sub>j</sub>* для расчета вязкости свинцовых стекломасс аддитивными методами, так как величина факторов для сверх приводимых оксидов изменяется согласно количеству дальнейших оксидов, присутствующих одновременно в стекломассе, а именно в значительной степени. Даже упомянутый нами факт является подтверждением оправданности предлагаемого способа расчета вязкости свинцовых стекломасс с помощью метода регрессивных уравнений, в которых учитываются даже взаимодействия между отдельными оксидами. Далее из установленных результатов следует, что оксид двухвалентного бария в свинцовых стекломассах в комбинации с оксидами PbO, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O повышает их вязкость, а в результате того и температуру варки и осветления. Следовательно, его содержание не должно быть выше величины 3 % по весу.

## VISCOSITY OF GLASSES IN THE SYSTEM SiO<sub>2</sub>—PbO—BaO—K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O

Ladislav Šášek, Nguyen Van Tu

Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates  
166 28 Prague 6

The type 2<sup>N</sup> planned factor experiment method was employed in the determination of equations for the calculation of constants *a* and *b* from the relationship  $\log(\log \eta) = a + b \log T$ , which allows to describe the temperature dependence of glass viscosity in the given system over a wide temperature interval. Moreover, equations were established for calculating a certain viscosity of glasses ( $\log \eta = 3, 4, 5, 7, 65, 11, 2$  and  $13, 1$ ). Both types of equations permit these values to be

calculated from the chemical composition of the glasses in question. The effect of the individual oxides ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  and  $\text{PbO}$ ) was quantified by the value of factors  $f_i$  expressed by the temperature difference  $\Delta t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) due to substitution of 1 wt. %  $\text{SiO}_2$  for the given oxide. The values of factors  $f_i$  established in the form of  $\Delta t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) or by the value  $\Delta \log \eta$  of a certain glass viscosity due to substitution of 1 wt. % of  $\text{SiO}_2$  for the individual oxides  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  have confirmed the significance of the interactions and at the same time the impossibility of using the generally valid factors  $f_i$  for calculating the viscosity of lead glasses by additive methods, because the value of the factors for the oxides mentioned above varies according to the amount of additional oxides present at the same time in the glass, and quite substantially at that. This fact has likewise justified the correctness of the suggested calculation of lead glass viscosity by the method of regressive equations, in which the interactions between the individual oxides are taken into account. The results have further indicated that in lead glasses, barium oxide in combination with  $\text{PbO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  increases their viscosity, and thus also the melting and refining temperatures. Its content should therefore not exceed the value of 3 wt. %.

M. KLEMM: SYMETRIEN VON ORNAMENTEN UND KRISTALLEN (Symetrie ornamentů a krystalů). Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1982, 89 obr. 214 str. cena 16 \$.

Kniha se zabývá teorií grup ve vícerozměrných euklidových prostorech. Je psána především pro matematiky, poněvadž předpokládá dobrou znalost lineární algebry a také základů teorie grup. Záměrem autora bylo vytvořit učební text, který by přednášky z teorie grup doplnil tak, že čtenáři ukázal na atraktivních příkladech z ornamentiky a krystalografie praktický význam teorie grup a poskytl mu tak příležitost dokonaleji ji pochopit. Dnes, když je matematická krystalografie významnou oblastí fyziky pevných látek a vědy o materiálech vůbec, přivítají tuto knihu všechni, kdo v této vědní oblasti pracují a chtějí se v jejich teoretických základech zdokonalit.

V. Šatava

IVAN IMRAMOVSKÝ: PROGNÓZA ROZVOJE PALIVOENERGETICKÝCH ZDROJŮ DO ROKU 2000. ÚVTEIN 1982. 69 str., 23 tab., grafy 2, 54 lit.

Prognostická, analyticko-syntetická studie se zabývá předpovědí současných i budoucích palivoenergetických zdrojů a zdůvodněním prognóz. Studie je rozdělena do 4 kapitol.

První kapitola se zabývá současným stavem ve světě a u nás. Udává zpřesněné prognózy fosilních paliv v ČSSR, kdy s nárůsty lze počítat jen u hnědého uhlí a dováženého zemního plynu. Očekávaná kulminace těžby hnědého uhlí ještě před rokem 2000 nás nutí k urychlení rozvoje jaderné energetiky.

Druhá kapitola je věnována předpokládanému vývoji palivoenergetických zdrojů. Předpokládá podstatné snížení tempa růstu spotřeby energetických zdrojů. V kapitalistických státech a rozvojových zemích se očekává ještě krátkodobá konjunktura ropy s dalším rozvojem těžby uhlí a jaderné energie. Rozvoji těžby uhlí brání zatím řada faktorů, zatímco rozvoj jaderné energetiky je reálnější. V socialistických zemích se rychleji bude rozvíjet jaderná energetika, ale dílčí nárůsty budou i u ostatních forem energie.

Třetí kapitola dává přehled o palivoenergetické budoucnosti naší planety. Očekává se, že světová spotřeba energie do roku 2000 poroste rychleji než počet obyvatel, přičemž těžiště bude rovněž v nárůstu elektrické energie jaderného původu. Zásoby nafty a zemního plynu postačí již jen na desítky let, zásoby uhlí v některých zemích asi na století, zatímco zásoby uranu a thoria v podmínkách využívání množivých reaktorů vystačí na tisíce let. Je ale nutno udělat krok ze stávajících lehkovoživných reaktorů s jednorázovým malým využitím radioaktivního materiálu k reaktorům množivým s recyklováním paliva. Studie neopomíjí ani ostatní druhy energie z obnovitelných zdrojů. Vývoj v získávání nových zdrojů energie jde ale i dalšími cestami, většinou končícími výrobou elektrické energie bez složitých převodů přes teplo a elektrárnu. Průmyslové využití lze zde ale čekat až po roce 2000.

V závěrečných poznámkách autor odvozuje, že kolem roku 2000 bude ve světové energetické bilanci dominovat jaderná energie, přičemž s uhlím bude nutno již hospodařit opatrně z důvodů ekonomických a ekologických a v ostatních fosilních palivech bude situace ještě obtížnější.

M. Rak