

METODA PRO GRAFICKÉ ZPRACOVÁNÍ PRŮBĚHU TEPLOTNÍ ZÁVISLOSTI VIZKOZITY SKLOVIN NA CHEMICKÉM SLOŽENÍ

LADISLAV ŠAŠEK, MARTIN MÍKA, MIROSLAV RADA

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

Došlo 2. 6. 1987

Pro popis teplotní závislosti viskozity sklovin v soustavě $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ byl použit vztah $\log(\log \eta) = A + B \log T$, ve kterém koeficienty A a B jsou závislé na chemickém složení skel. Tato závislost byla vyjádřena regresními polynomy třetího stupně, v nichž koeficienty byly určeny z experimentálních dat využitím metody plánovaných experimentů. Ve tří-složkových diagramech $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}$ (obsah Al_2O_3 a SiO_2 byl konstantní) jsou zakresleny průběhy izoterm pro viskozity $10^2, 10^3, 10^4, 10^{7.6}, 10^{13}, 10^{14.5}$ dPas. Grafické zpracování umožňuje rychlou orientaci ve vlivu chemického složení sklovin na průběh sledované závislosti.

ÚVOD

Ve sklářské praxi se věnuje stále větší pozornost systematickému sledování vlastností skel a sklovin, které jsou významné jak při tavicích a tvarovacích procesech, tak i při vlastním použití výrobků. Tyto informace lze získat vhodnou přípravou experimentu (např. použitím metody plánovaných experimentů), zpracováním naměřených hodnot a vytvořením matematického modelu. Pro praxi je významná znalost závislosti vlastností skel a sklovin na jejich chemickém složení. Pro snadnou orientaci a názornost je vhodné grafické zpracování, což je předmětem předložené práce.

TEORETICKÁ ČÁST

Teplotní závislost viskozity skloviny

Funkce $\eta = f(T)$ se dá matematicky vyjádřit viskozitní rovnicí, graficky viskozitní křivkou, případně po linearizaci viskozitní přímkou. Dosud nebyl nalezen teoretický model, který by vystihoval teplotní závislost viskozity skel v dostatečně širokém teplotním intervalu. Nejlépe se přibližuje experimentálním zkušenostem rovnice Vogel-Fulcher-Tammannova. Její teoretické odvození našli Cohen a Turnbull na základě teorie volného objemu [1].

K odhadu teplotní závislosti viskozity byla vybrána rovnice Andrieuova:

$$\log(\log \eta) = A + B \log T, \quad (1)$$

A a B — koeficienty, T — termodynamická teplota (K), η — dynamická viskozita (dPas).

Závislost viskozity na chemickém složení

Mění-li se chemické složení systému, přestávají být A a B konstantami. Můžeme předpokládat, že jsou pouze funkcí chemického složení a je nutno nalézt vhodnou funkční závislost. Velmi často se používají např. polynomy obecně n -tého stupně

$$y = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} b_{ijk} x_i x_j x_k. \quad (2)$$

Polynom druhého stupně pro tři složky ($q = 3$)

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

lze po osazení podmínky $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ upravit na tvar

$$y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3.$$

V případě polynomu třetího stupně ($n = 3$)

$$y = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} b_{ijk} x_i x_j x_k \wedge \sum_{1 \leq i \leq q} x_i = 1, \quad (3)$$

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k. \quad (4)$$

Počet koeficientů β_{ij} a γ_{ij} je stejný a je roven číslu $\left(\frac{q}{2}\right)$. Celkový počet koeficientů β a γ je $k = \binom{q+n-1}{n}$. Oproti počtu koeficientů b , kde $k = \binom{n+q}{n}$. Koeficientů je menší počet u polynomu typu (4). Rozdíl je $\binom{q+n}{n} - \binom{q+n-1}{n} = \binom{q+n-1}{q}$. Proto je také k jejich výpočtu třeba menšího počtu pokusů.

Určení koeficientů regresních polynomů

Pro výpočet je použito plánu [2], který zabezpečuje rovnoměrné rozptýlení experimentálních bodů (pokusných skel) v $(q-1)$ rozměrném simplexu. Experimentální body jsou umístěny do uzlů simplexové mřížky typu $\{q, n\}$. V této mřížce nabývá každý faktor $n+1$ úrovní, postupně od 0 do 1 ($x_i = 0; 1/n; 2/n; \dots; 1$) a uvažují se všechny jejich kombinace.

Podle uzlů vybrané mřížky se připraví pokusná skla odpovídajícího složení. Na nich se proměří sledovaná vlastnost y^0 .

Koeficienty se počítají podle následujících vztahů:

1. Lineární model

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i \quad (5)$$

$$\beta_i = y_i^0 \quad (6)$$

2. Kvadratický model

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

3. Neúplný kubický model

$$\beta_{ij} = 4y_{ij}^0 - 2y_i^0 - 2y_j^0 \quad (8)$$

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (9)$$

$$\beta_{ij} = 4y_{ij}^0 - 2y_i^0 - 2y_j^0 \quad (10)$$

$$\beta_{ijk} = 27y_{ijk}^0 - 12(y_{ij}^0 + y_{ik}^0 + y_{jk}^0) + 3(y_i^0 + y_j^0 + y_k^0) \quad (11)$$

4. Kubický model

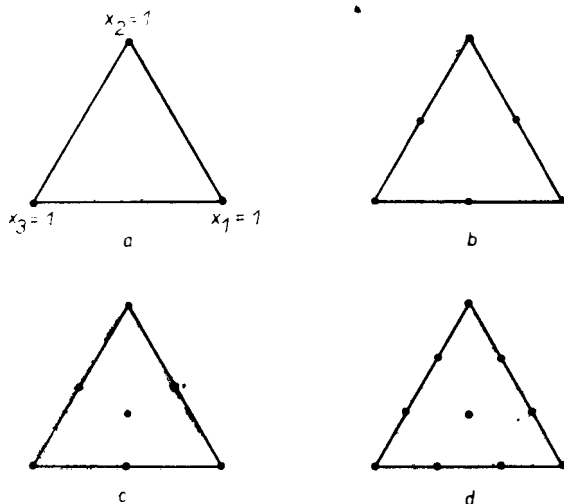
$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (12)$$

$$\beta_{ij} = \frac{9}{4} (y_{ii}^0 + y_{jj}^0 - y_i^0 - y_j^0) \quad (13)$$

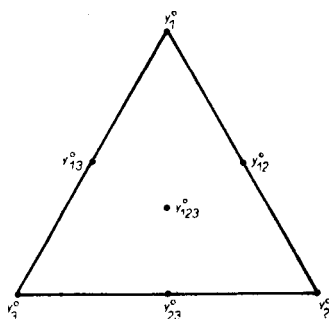
$$\gamma_{ij} = \frac{9}{4} (3y_{ii}^0 - 3y_{jj}^0 - y_i^0 - y_j^0) \quad (14)$$

$$\beta_{ijk} = 27y_{ijk}^0 - \frac{27}{4} (y_{ii}^0 + y_{jj}^0 + y_{kk}^0 + y_{ii}^0 + y_{jj}^0 + y_{kk}^0 + y_{ij}^0 + y_{jk}^0) + \frac{9}{2} (y_i^0 + y_j^0 + y_k^0). \quad (15)$$

Výpočet koeficientů β_i se ve všech případech provádí podle vztahu (6).



Obr. 1. Některé typy $\{q, n\}$ mřížek ($q = 3$): a) lineární, b) kvadratická, c) kubická — neúplná, d) kubická.



Obr. 2. Neúplný kubický model.

Grafické vyjádření

Cílem práce je grafické zachycení vztahů mezi viskozitou, teplotou a chemickým složením skloviny. Tento vztah vyjadřuje rovnice:

$$\log(\log \eta) = A + B \log T; \quad A = f(x_i) \\ B = g(x_i) \quad i = 1 \dots q, \quad (1)$$

f, g — funkce (zvoleny polynomy třetího stupně),

x_i — hmotnostní % složek,

q — počet složek.

Vztah (1) můžeme zapsat ve tvaru

$$\eta = h_1(T, x_i) \quad \sum_{i=1}^q x_i = 100.$$

Z důvodů větší názornosti, lepšího praktického využití, byl vztah (1) upraven na tvar

$$t = 10 \left(\frac{\log(\log \eta) - A}{B} \right) - 273,15. \quad (16)$$

Lze zapsat jako

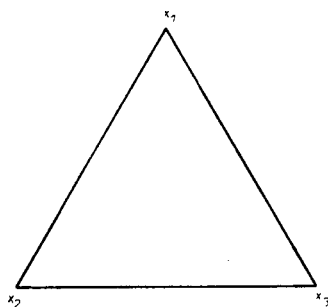
$$t = h_2(\eta, x_i),$$

t — teplota ($^{\circ}\text{C}$).

Pro tři složky ($q = 3$) platí $t = h_2(\eta, x_1, x_2)$, neboť $x_3 = 1 - x_1 - x_2$. Teplota je funkcí tří proměnných. Dále byla zvolena konstantní viskozita. Teplota se tak stala funkcí pouze dvou proměnných

$$t = h_3(x_1, x_2).$$

V rovině os x_1 a x_2 můžeme zachytit mapu funkce h_3 , jestliže je osa teploty kolmá k rovině obou os. Jde o pravouhlé promítání izoterm do roviny. Za promítací rovinu byl zvolen trojúhelníkový simplex $x_1 + x_2 + x_3 = 100$. Simplex představuje tří-složkový diagram (obr. 3). V něm jsou při konstantní hodnotě viskozity zakresleny jednotlivé izotermy. Výpočet izoterm je numerický a jejich průběh je určen bodově.



Obr. 3. Trojúhelníkový simplex.

Numerický výpočet a kresba bodů je provedena na počítači IQ 151 s grafickou jednotkou XY 4131. Program sestavený pro IQ 151 je uveden v příloze. Po spuštění a zadání experimentálních dat počítač nakreslí diagram, chemické složení ve vrcholech a bodově určí průběh požadované izotermy v závislosti na chemickém složení při konstantní viskozitě.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro výpočet konstant A a B z chemického složení byl použit neúplný kubický model (9). Koeficienty polynomických funkcí se získají dosazením naměřených hodnot konstant A , B do vztahů (6), (10), (11). Pokusná skla jsou ze soustavy $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Soustava se dá znázornit jako pravidelný čtyřstěn.

Obsah SiO_2 a Al_2O_3 byl u všech skel konstantní. Čtyřstěn tedy přešel na rovnostranný trojúhelník $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$. Zastoupení oxidů se pohybovalo v následujícím procentuálním rozpětí:

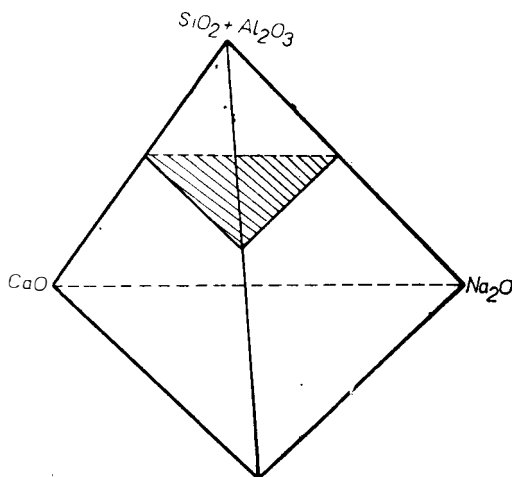
1. $\text{MgO} \dots 0-6$ hmot. %

2. $\text{CaO} \dots 4-14$ hmot. %

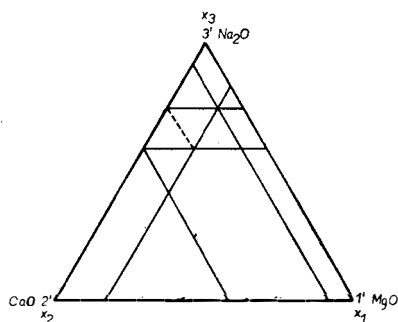
3. $\text{Na}_2\text{O} \dots 12-16$ hmot. %

suma Al_2O_3 , $\text{SiO}_2 \dots 74$ hmot. %

V třísloužkovém diagramu na obr. 5 splňuje požadované chemické složení oblast 1, 2, 3, 10. Tento čtyřúhelník byl rozdělen na dva trojúhelníky ΔI (1, 2, 3) a ΔII (1, 3, 10). Podle obr. 1c byl sestaven plán pokusu.



Obr. 4. Diagram soustavy $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.



Obr. 5. Diagram soustavy $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$.

Přepočít se provádí podle maticové rovnice [2]

$$\begin{bmatrix} x_1^u \\ x_2^u \\ x_3^u \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & x_1^{(3)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & x_2^{(3)} \\ x_3^{(1)} & x_3^{(2)} & x_3^{(3)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Z_1^{(u)} \\ Z_2^{(u)} \\ Z_3^{(u)} \end{bmatrix} \quad (17)$$

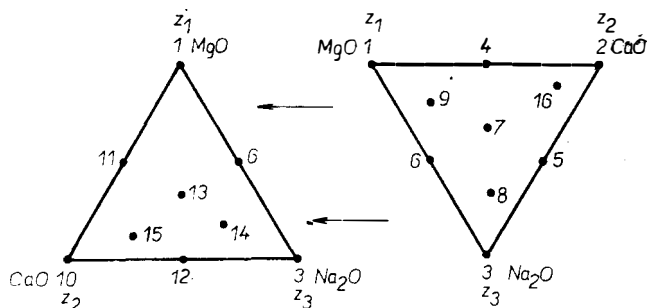
u — číslo skla.

V silitové peci bylo utaveno šestnáct skel podle tabulek I a II. Skla č. 8, 9, 16, 14, 15 jsou skla ověřovací, ostatní jsou pokusná. U všech se proměřila teplotní

Tabulka I

Obsahy proměnných složek skel 1 až 9, 16 z obr. 6a a naměřené hodnoty koeficientů A a B ze vztahu (1)

Sklo	MgO		CaO		Na ₂ O			
	Z_1	x_1	Z_2	x_2	Z_3	x_3	A	B
1	1	0	0	10	0	16	7,53825	-2,22705
2	0	6	1	4	0	16	7,38098	-2,16776
3	0	6	0	8	1	12	7,83251	-2,30365
4	0,5	3	0,5	7	0	16	7,44671	-2,19449
5	0	6	0,5	6	0,5	14	7,51956	-2,21077
6	0,5	3	0	9	0,5	14	7,59091	-2,23620
7	0,33	4	0,33	7,33	0,33	14,67	7,48493	-2,20357
8	0,2	4,8	0,2	7,6	0,6	13,6	7,53064	-2,21601
9	0,6	2,4	0,2	8,4	0,2	15,2	7,55896	-2,22873
16	0,2	4,8	0,67	5,72	0,13	15,48	7,40078	-2,17832



Obr. 6. Schéma rozmístění pokusných skel v ternární soustavě.

Vrchol	MgO	CaO	Na ₂ O	Vrchol	MgO	CaO	Na ₂ O
1	0	10	16	1	0	10	16
10	0	14	12	2	6	4	16
3	6	8	12	3	6	8	12

Tabulka II

Obsahy proměnných složek skel 10 až 15 z obr. 6b a naměřené hodnoty koeficientů A a B ze vztahu (1)

Sklo	MgO		CaO		Na ₂ O			
	Z_1	x_1	Z_2	x_2	Z_3	x_3	A	B
10	0	0	1	14	0	12	7,89267	-2,33386
11	0,5	0	0,5	12	0	14	7,78905	-2,30443
12	0	3	0,5	11	0,5	12	7,74407	-2,28352
13	0,33	2	0,33	10,67	0,33	13,33	7,76105	-2,28961
14	0,2	3	0,3	10,2	0,5	12,8	7,65192	-2,25481
15	0,1	1,2	0,7	12,4	0,2	12,4	7,82715	-2,31026

x_i — výchozí souřadnice v hmot.%, Z_i — transformované souřadnice, i — číslo oxidu

závislost viskozity v intervalu 900—1400 °C. Pro každé sklo se metodou nejmenších čtverců určily koeficienty A , B a korelační koeficienty, které dosahovaly hodnot 0,9997 a větších. V tabulkách III. a IV. jsou uvedeny koeficienty polynomických rozvojů pro A , B typu:

$$A = a_1Z_1 + a_2Z_2 + a_3Z_3 + a_{12}Z_1Z_2 + a_{13}Z_1Z_3 + a_{23}Z_2Z_3 + a_{123}Z_1Z_2Z_3$$

$$B = b_1Z_1 + b_2Z_2 + b_3Z_3 + b_{12}Z_1Z_2 + b_{13}Z_1Z_3 + b_{23}Z_2Z_3 + b_{123}Z_1Z_2Z_3.$$

Tabulka III

Pro ΔI

Člen	a	b
1	7,53825	-2,22705
2	7,38098	-2,16776
3	7,83251	-2,30365
12	-0,05162	0,00166
13	-0,37788	0,11660
23	-0,34874	0,09974
123	-0,33783	0,10575

Tabulka IV

Pro ΔII

Člen	a	b
1	7,53825	-2,22705
2	7,89367	-2,33386
3	7,83251	-2,30365
12	0,29436	-0,09590
13	-0,37788	0,11660
23	-0,47408	0,14094
123	1,85028	-0,52335

Podle vztahu (17) byly koeficienty pro transformované souřadnice (Z_i) převedeny na koeficienty pro výchozí souřadnice (x_i) v hmotnostních procentech. Byly získány polynomy typu (2) bez absolutního členu. Tyto polynomy byly použity pro výpočet koeficientů A , B z chemického složení v celé čtyřúhelníkové oblasti.

Tabulka V

 ΔI ΔII

Člen	pro A	pro B	pro A	pro B
x_1	0,333187	-0,096680	0,334432	-0,097053
x_2	0,359399	-0,106562	0,344459	-0,102088
x_3	0,246516	-0,072589	0,255853	-0,075356
x_1^2	6,85025 . 10 ⁻³	-2,12224 . 10 ⁻³	8,71536 . 10 ⁻³	-2,68533 . 10 ⁻³
x_2^2	6,32367 . 10 ⁻³	-1,73976 . 10 ⁻³	-5,22533 . 10 ⁻³	1,70237 . 10 ⁻³
x_3^2	4,43088 . 10 ⁻³	-1,31024 . 10 ⁻³	-3,81013 . 10 ⁻³	1,24131 . 10 ⁻³
x_1x_2	0,011740	-3,53812 . 10 ⁻³	-9,67886 . 10 ⁻³	2,93204 . 10 ⁻³
x_1x_3	-0,011012	3,34182 . 10 ⁻³	1,87717 . 10 ⁻³	-5,41099 . 10 ⁻⁴
x_2x_3	-0,011042	3,18374 . 10 ⁻³	9,36204 . 10 ⁻³	-3,05007 . 10 ⁻³
X_1^3	8,54271 . 10 ⁻⁵	-2,67411 . 10 ⁻⁵	4,56183 . 10 ⁻⁴	-1,29031 . 10 ⁻⁴
X_2^3	3,07536 . 10 ⁻⁴	-9,62676 . 10 ⁻⁵	0	0
X_3^3	1,20132 . 10 ⁻⁴	-3,76045 . 10 ⁻⁵	0	0
$x_1^2x_2$	-9,65326 . 10 ⁻⁴	3,02173 . 10 ⁻⁴	-5,01802 . 10 ⁻³	1,41934 . 10 ⁻³
$x_1^2x_3$	5,61683 . 10 ⁻⁴	-1,75822 . 10 ⁻⁴	2,88916 . 10 ⁻³	-8,17197 . 10 ⁻⁴
$x_1x_2^2$	-7,43216 . 10 ⁻⁴	2,32647 . 10 ⁻⁴	-5,47420 . 10 ⁻³	1,54837 . 10 ⁻³
$x_1x_3^2$	-5,76633 . 10 ⁻⁴	1,80502 . 10 ⁻⁴	-3,99161 . 10 ⁻³	1,12902 . 10 ⁻³
$x_2^2x_3$	-7,68844 . 10 ⁻⁵	2,40669 . 10 ⁻⁵	0	0
$x_2x_3^2$	-2,64290 . 10 ⁻⁴	8,27300 . 10 ⁻⁵	0	0
$x_1x_2x_3$	1,38712 . 10 ⁻³	-4,34207 . 10 ⁻⁴	9,80794 . 10 ⁻³	-2,77417 . 10 ⁻³

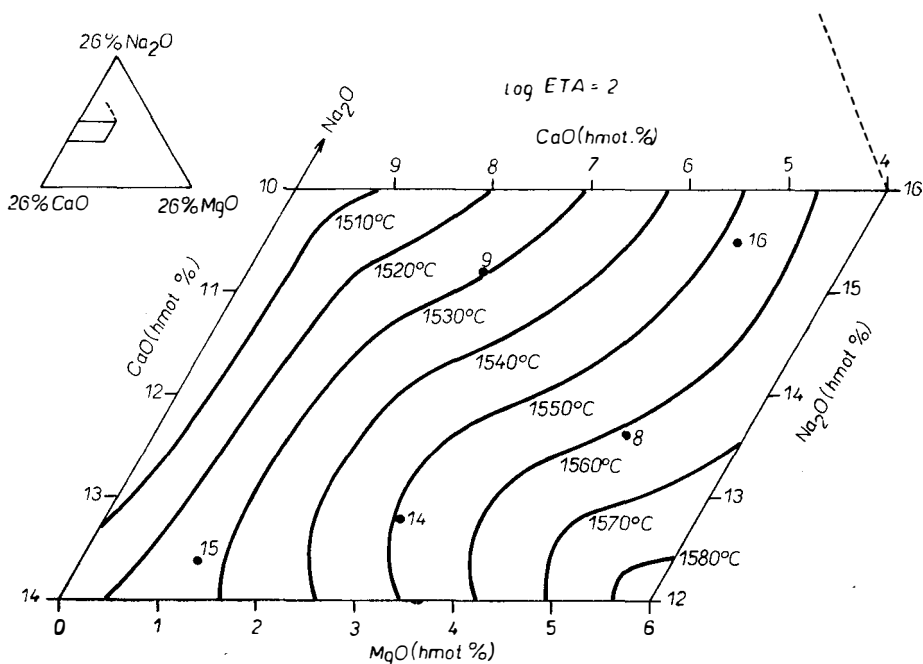
Přesnost matematického modelu byla prověřena na sklech č. 8, 9, 14, 15 a 16. Pro danou hodnotu viskozity byla vypočítána odpovídající teplota. Jako kritérium přesnosti byl zvolen rozdíl mezi teplotou určenou z experimentálních hodnot koeficientů A , B a teplotou vypočítanou pomocí matematického modelu. Výsledky jsou shrnuty v tabulce VI.

Experiment byl zpracován graficky. Diagramy jsou uvedeny na obr. 7 až 12. Zobrazují izotermie v závislosti na chemickém složení soustavy při hodnotách viskozit 10^2 , 10^3 , 10^4 , $10^{7.6}$, 10^{13} a $10^{14.5}$ dPa. s. Viskozita je vyjádřena logaritmičticky jako $\log \eta$. Složení skel v odpovídajících vrcholech je uvedeno v hmotnostních procentech.

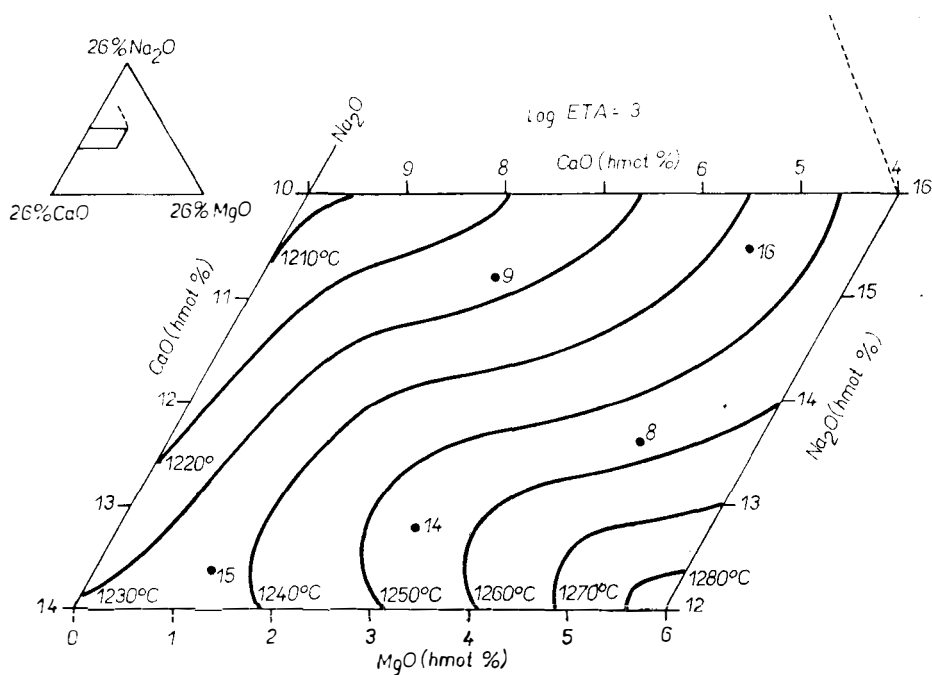
Tabulka VI

Porovnání naměřených a vypočtených hodnot izoterm ověřovacích skel

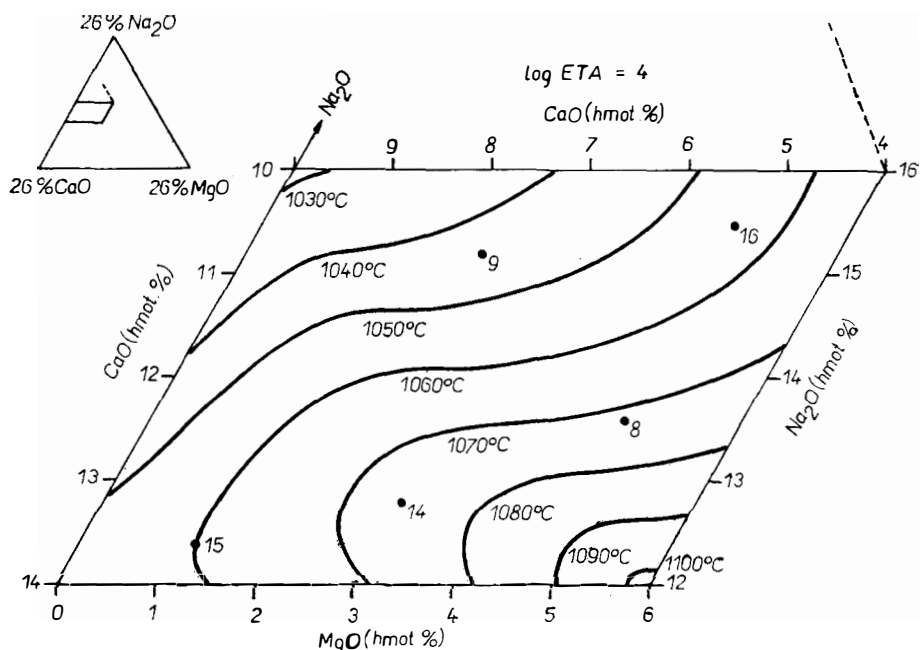
Číslo skla	$\log \eta$	Experim. teplota °C	Vypočtená teplota °C	Diference °C
8	2	1 557	1 562	-5
	3	1 251	1 257	-6
	4	1 065	1 072	-7
	7,6	729	736	-7
	13	513	520	-7
	14,5	475	482	-7
9	2	1 532	1 530	2
	3	1 232	1 227	5
	4	1 050	1 044	6
	7,6	719	712	7
	13	506	499	7
	14,5	469	462	7
14	2	1 547	1 551	-4
	3	1 247	1 255	-8
	4	1 065	1 074	-9
	7,6	734	744	-10
	13	520	531	-11
	14,5	483	494	-11
15	2	1 537	1 527	10
	3	1 246	1 237	9
	4	1 068	1 060	8
	7,6	742	737	5
	13	532	527	5
	14,5	495	490	5
16	2	1 544	1 553	-9
	3	1 235	1 243	-8
	4	1 048	1 056	-8
	7,6	711	717	-6
	13	496	501	-5
	14,5	459	463	-4



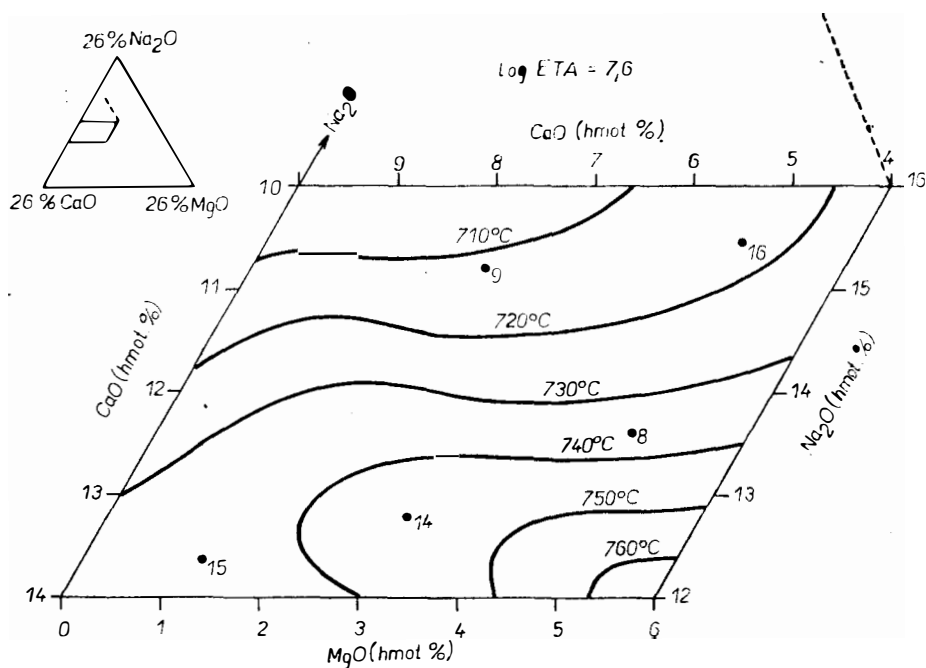
Obr. 7. Průběh izoterm při $\log \eta = 2$ v závislosti na chemickém složení.



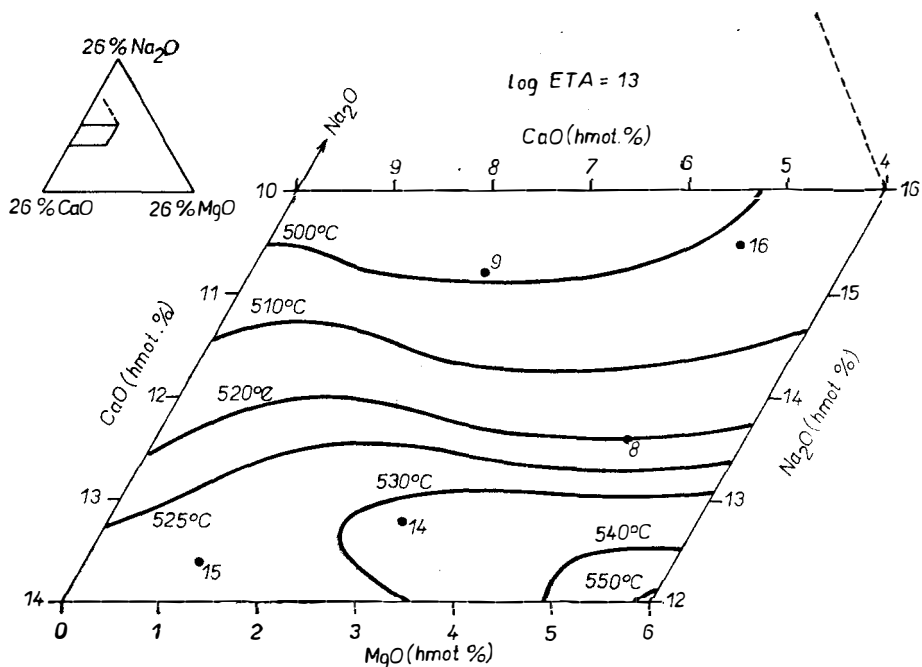
Obr. 8. Průběh izoterm při $\log \eta = 3$ v závislosti na chemickém složení.



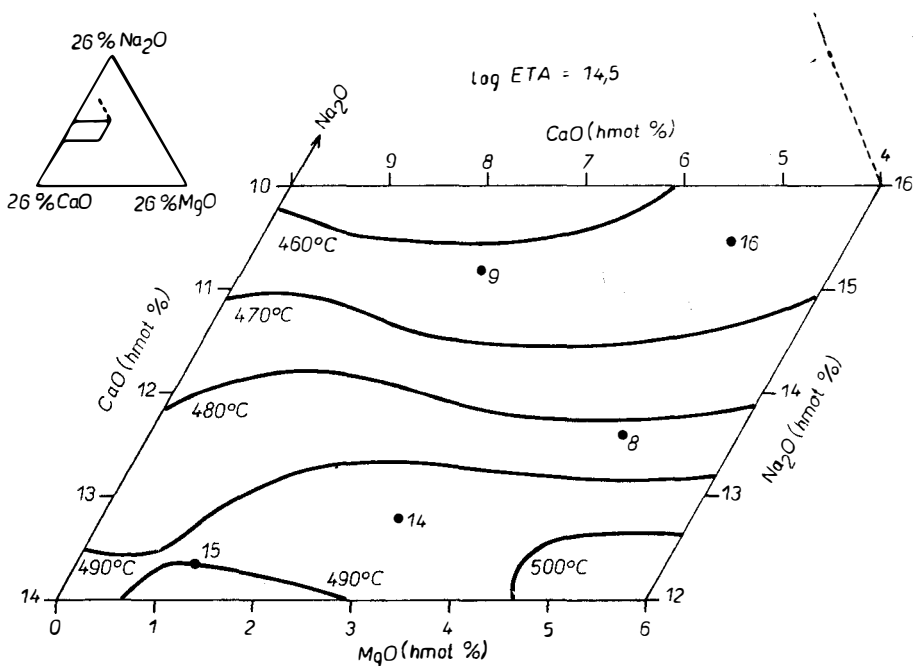
Obr. 9. Průběh izoterm při $\log \eta = 4$ v závislosti na chemickém složení.



Obr. 10. Průběh izoterm při $\log \eta = 7,6$ v závislosti na chemickém složení.



Obr. 11. Průběh izoterm při $\log \eta = 13$ v závislosti na chemickém složení.

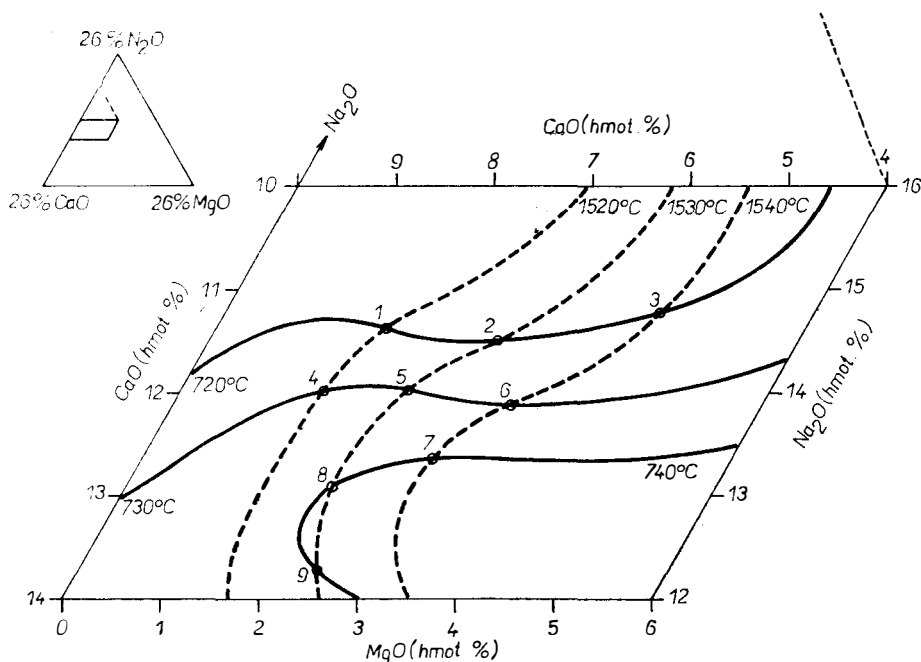


Obr. 12. Průběh izoterm při $\log \eta = 14,5$ v závislosti na chemickém složení.

ZÁVĚR

Předložená metoda umožňuje grafické zpracování teplotní závislosti viskozity na chemickém složení obalových a plochých skel s možností volby obsahu tří složek (Na_2O , CaO a MgO) při zachování konstantního obsahu Al_2O_3 a SiO_2 . Metoda předpokládá použití počítačů s grafickým výstupem. Matematický model vyjádřený polynomy třetího stupně popisuje teplotní závislost viskozity sledovaných sklovin s maximální odchylkou 11°C od naměřených hodnot v celém sledovaném rozsahu viskozit (10^2 až $10^{14,5}$ dPa.s), viz tab. 6. Jednotlivé izotermy jsou zakresleny na obr. 7 až 12 s přesností na $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Ověřovací skla jsou v těchto obrázcích označena kroužky.

Z průběhu izoterm lze konstatovat, že při vysokých teplotách s viskozitou sklovin cca 10^2 dPa.s je patrný významný vliv záměny obsahu CaO za MgO . Snížený obsah Na_2O , který vyvolá zvýšení viskozity, lze zcela zkompenzovat např. zvýšením obsahem CaO za MgO . S klesající teplotou tento vliv změny poměru CaO ku MgO se snižuje od viskozity cca $10^{7,6}$ dPa.s je již nevýrazný.



Obr. 13. Určení chemického složení skel s definovanou strmostí viskozitní křivky.

----- izotermy pro viskozitu $\eta = 10^2$ dPas,
 ————— izotermy pro viskozitu $\eta = 10^{7,6}$ dPas,

- 1 — $t_{\log \eta=2} = 1520^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 720^\circ\text{C}$,
 2 — $t_{\log \eta=2} = 1530^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 720^\circ\text{C}$,
 3 — $t_{\log \eta=2} = 1540^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 720^\circ\text{C}$,
 4 — $t_{\log \eta=2} = 1520^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 730^\circ\text{C}$,
 5 — $t_{\log \eta=2} = 1530^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 730^\circ\text{C}$,
 6 — $t_{\log \eta=2} = 1540^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 730^\circ\text{C}$,
 7 — $t_{\log \eta=2} = 1540^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 740^\circ\text{C}$,
 8, 9 — $t_{\log \eta=2} = 1530^\circ\text{C}$ a $t_{\log \eta=7,6} = 740^\circ\text{C}$.

Přednosti grafického záznamu vlivu chemického složení na teplotní závislost viskozity sklovin je možnost rychlého stanovení chemického složení skloviny s definovanou teplotní závislostí viskozity. Na obr. 13 je uveden způsob stanovení chemického složení skel s požadovanou strmostí teplotní závislosti viskozity. Chemické složení skloviny je dáno průsečíkem uvedených izoterm, což lze v praxi s výhodou využívat.

Literatura

- [1] Cohen M. H., Turnbull D.: Jour. Chem. Phys. 31, 1164 (1959).
- [2] Zedginidze I. G.: *Matematičeskoje planirovanije eksperimenta dlja issledovanija i optimalizacii svojstv smesej*, Mecnijereba, Tbilisi 1971.

Příloha: Program v jazyce BASIC pro IQ 151 s grafickou jednotkou XY 4131

```

100 REM MAPA TEPLOTA CELA
105 DIMKO(19,2,2)
110 CLS
145 READE1,E2,X1(0),X2(0),X3(0),
E(1),E(2),W(1),W(2)
150 FORI=1TO2
152 READI1(I),J1(I),I2(I),J2(I),
I3(I),J3(I)
154 NEXTI
155 DEFFNT(A,B,LL)=10↑((LL-A)/B)
—273.15
190 FORT=2TO1STEP-1
200 FORI=1TO2
201 FORJ=1TO19
202 READKO(J,I,T)
204 NEXTJ,I,T
210 INPUT"Krok";KX
213 INPUT"Log.viskozity";LV
214 GOSUB3000
215 READF:IFF<0THENMOVA0,0:END
220 LL=LOG(LV)/LOG(10)
225 FORSS=1TO2
300 FORI=0TOE(SS)STEPKX
305 J=0
310 GOSUB1000
320 D1=F1-F:S1=SGN(D1):KY=1
325 PRINTF1;D1;KY;I;J
330 J=1
340 GOSUB1000

350 D=F1-F:S=SGN(D):AD=ABS(D)
355 PRINTF1;D;KY;I;J
360 IFAD<E1THENKY=10:GOTO365
362 GOTO379
    
```

```

365 IFAD < E2THENKY = 1:GOTO370
367 GOTO378
370 IFS = (-1)*S1THEN390
372 D1 = D
373 IFJ > W(SS)THEN376
374 J = J + KY:GOTO340
376 NEXTI,SS
377 GOTO215
378 IFAD > E2THENKY = 10
379 IFAD > E1THENKY = 60
380 GOTO372
390 IFABS(D1) > = DTHENY = J:GOTO410
400 Y = J - 1:AD = ABS(D1)
410 S1 = S
420 IFSS = 1THENPOINTAI + Y/2,.866*Y
:GOTO422
421 POINTAY + I/2,.866*I
422 IFD2 < ADTHEND2 = AD
425 PRINTAD
430 GOTO372
999 REM VYPOCET TEPLoty
1000 T = 1
1001 IFSS = 1THENU = I:V = J:GOTO1003
1002 U = J:V = I
1003 IFV > (1256 - .8*U)THENT = 2
1002 U = J:V = I
1005 X1 = X1(0) + I*I1(SS) + J*J1(SS)
1007 X2 = X2(0) + I*I2(SS) + J*J2(SS)
1009 X3 = X3(0) + I*I3(SS) + J*J3(SS)
1015 FORQ = 1TO2
1017 KN(Q) = KO(1,Q,T)*X1 + KO(2,Q,T)*X2 + JO(3,Q,T)*X3 + KO(4,Q,T)*X1↑2
1017 KN(Q) = KO(1,Q,T)*X1 + KO(2,Q,T)
)*X2 + KO(3,Q,T)*X3 + KO(4,Q,T)*X1↑2
1018 KN(Q) = KN(Q) + KO(5,Q,T)*X2↑2 +
KO(6,Q,T)*X3↑2 + KO(7,Q,T)*X1*X2
1019 KN(Q) = KN(Q) + KO(8,Q,T)*X1*X3
+ KO(9,Q,T)*X2*X3 + KO(10,Q,T)*X1↑3
1020 KN(Q) = KN(Q) + KO(11,Q,T)*X2↑3
+ KO(12,Q,T)*X3↑3 + KO(13,Q,T)*X1↑2
* X2
1021 KN(Q) = KN(Q) + KO(14,Q,T)*X1↑2
* X3 + KO(15,Q,T)*X1*X2↑2 + KO(16,Q,T)
)*X1*X3↑2
1022 KN(Q) = KN(Q) + KO(17,Q,T)*X2↑2
* X3 + KO(18,Q,T)*X2*X3↑2 + KO(19,Q,T)
)*X1*X2*X3
1024 NEXTO
1026 F1 = FNT(KN(1),KN(2),LL)
1028 RETURN
2000 DATA4,.5,0,14,12,1570,1256,

```

```

1256,1570
2001 DATA3.82166E-3,0,-3.82166E-
3,-3.18471E-3,0,3.18471E-3
2002 DATA0,3.82166E-3,-3.18471E-
3,-3.82166E-3,3.18471E-3,0
3000 REM OBRAZEK
3010 SPEED 2
3005 ORG200,200
3015 NARROW
3020 MOVA0,0:VECTA704,1219:VECTR
-5,-25
3025 MOVA704,1219:VECTR-20,-15
3030 MOVR50,100
3035 SIZE10,17,-35,20:WRITE"Ne20
"
3040 MOVA628,1088:VECTA2198,1088
3045 VECTA1570,0:VECTA0,0
3050 MOVA200,500:WRITE"hrnot % Ce
O"
3055 MOVA1950,500:WRITE"hmot % N
e20"
3060 SIZE20,0,0,40
3065 MOVA0,-100:WRITE"0":MOVA660
,-100:WRITE"hmot % MgO"
3070 MOVA1570,-100:WRITE"6":MOVA
1615,-20:WRITE"12"
3075 MOVA2233,1068:WRITE"16":MOV
A1228,1128:WRITE"hrnot % CeO"
3077 MOVA2198,1128:WRITE"4"
3080 MOVA528,1088:WRITE"10":MOVA
-100,-20:WRITE"14"
3085 FOR Y=0TO1088STEP1088
3090 FOR X=0TO1570STEP262
3095 MOVAX+Y* 628/1088,Y+Y* 15/108
3095 MOVAX+Y* 628/1088,Y+Y* 15/108
8:VECTR0,-15
3100 NEXT X,Y
3105 FOR X=0TO1570STEP1570
3110 FOR Y=0TO1088STEP272
3115 MOVAX+Y(2* .866)+(X-1570)* 1
5/1570,Y:VECTR15,0
3120 NEXT Y,X
3125 MOVA-50,1088:VECTA350,1088:
VECTA150,1434:VECTA-50,1088
3130 MOVA20,1209:VECTA120,1209:V
ECTA150,1261:VECTA50,1261
3135 MOVA-200,988:WRITE"26% CeO"
:MOVA250,988:WRITE"26%MgO"
3140 MOVA0,1484:WRITE"26% Ne20"
3142 A$="log ETA=" +STR$(LV)

```

```
3144 MOVA1220,1350:WRITEA$
3146 MOVA1998,1434
3148 FORI=0TO200STEP20
3150 VECTR10,—17:MOVR10,—17
3152 NEXTI
3255 RETURN
10000 REM Koef. konst. A, B;
      I. eII. Trojuh.
10001 DATA.333187,.359399,.24651
66,6.85025E—3,6.32367E—3,4.43088
E—3
10002 DATA.1174E—1,—.110123E—1.—
.110417E—1,8.54271E—5,3.07538E—4
,1.20132E—4
10003 DATA—9.65326E—4,5.61683E—4
,—7.43216E—4,—5.76633E—4,—7.6884
4E—5
10004 DATA—2.6429E—4,1.38712E—3
10006 DATA—.966803E—1,—.106562,—
.725894E—1,—2.12224E—3,—1.73976E
—3
10007 DATA—1.31024E—3,—3.53812E—
3,3.34182E—3,3.18374E—3,—2.6741E
—5
10008 DATA—9.62676E—5,—3.76045E—
5,3.02173E—4,—1.75822E—4,2.32647
E—4
10009 DATA1.80502E—4,2.40669E—5,
8.273E—5,—4.34207E—4
10011 DATA.334432,.344459,.25585
4,8.71536E—3,—5.22533E—3,—3.81E—
3,—9.6789E—3
10012 DATA1.87717E—3,9.36204E—3,
4.56183E—4,0,0,—5.01802E—3,2.889
16E—3
10013 DATA—5.4742E—3,—3.99161E—3
,0,0,9.80794E—3
10015 DATA—.970531E—1,—.102088,—
.753856E—1,—2.68533E—3,1.70237E—
3
10016 DATA1.24131E—3,2.93204E—3,
—5.411E—4,—3.05007E—3,—1.29031E—
4
10017 DATA0,0,1.41934E—3,—8.1719
7E—4,1.54837E—3,1.12902E—3,0,0,—
2.77417E—3
10018 REM IZOTERMY
10020 DATA1520,1530,1540
```

МЕТОД ГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ХОДА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ СТЕКЛОМАССЫ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Јадислав Шашек, Мартин Мика, Мирослав Рада

кафедра технологии силикатов Химико-технологического института,
166 28 Прага-6

Предлагаемый метод предоставляет возможность графической обработки температурной зависимости вязкости от химического состава тарных и листовых стекол с возможностью подбора содержания трех компонентов (Na_2O , CaO и MgO) при постоянном содержании Al_2O_3 и SiO_2 . Метод предполагает применение вычислительных машин с графическим выходом. Математическая модель, основывающаяся на полиномах третьей степени, описывает температурную зависимость вязкости исследуемых стекломасс с максимальным отклонением 11°C от измеряемых величин в общем исследуемом диапазоне вязкостей (10^2 — $10^{14,5}$ дПа . с) (см. табл. VI). Отдельные изотермы приводятся на рис. 7—12 с точностью до $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Исследуемые стекла на приводимых рисунках обозначены через кружочки.

Из хода изотерм можно вывести, что при высоких температурах с вязкостью стекломасс около 10^2 дПа . с видно заметное значительное влияние замены содержания CaO и MgO . Пониженное содержание Na_2O , вызывающее повышение вязкости, можно вполне компенсировать напр. повышенным содержанием CaO вместо MgO . С понижающейся температурой данное влияние изменения отношения $\text{CaO} : \text{MgO}$ понижается и от вязкости около $10^{7,6}$ дПа . с оказывается уже незаметным.

Преимущество графической записи влияния химического состава от температурной зависимости вязкости стекломассы заключается в том, что предоставляет возможность быстрого определения химического состава стекломассы с установленной температурной зависимостью вязкости. На рис. 13 приводится способ определения химического состава стекол с требуемой крутизной температурной зависимости вязкости. Химический состав стекломассы дан точкой пересечения приводимых изотерм, что можно с успехом использовать прежде всего на практике.

Рис. 1. Некоторые типы $\{q, p\}$ решеток ($q = 3$): а) линейная, б) квадратическая, с) кубическая — неполная, d) кубическая.

Рис. 2. Неполная кубическая модель.

Рис. 3. Треугольный симплекс.

Рис. 4. Диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$.

Рис. 5. Диаграмма системы $\text{MgO}—\text{CaO}—\text{Na}_2\text{O}$.

Рис. 6. Схема размещения исследуемых стекол в тройной системе:

пик	MgO	CaO	Na ₂ O	пик	MgO	CaO	Na ₂ O
1	0	10	16	1	0	10	16
10	0	14	12	2	6	4	16
3	6	8	12	3	6	8	12

Рис. 7. Ход изотерм при $\log \eta = 2$ в зависимости от химического состава.

Рис. 8. Ход изотерм при $\log \eta = 3$ в зависимости от химического состава.

Рис. 9. Ход изотерм при $\log \eta = 4$ в зависимости от химического состава.

Рис. 10. Ход изотерм при $\log \eta = 7,6$ в зависимости от химического состава.

Рис. 11. Ход изотерм при $\log \eta = 13$ в зависимости от химического состава.

Рис. 12. Ход изотерм при $\log \eta = 14,5$ в зависимости от химического состава.

Рис. 13. Определение химического состава стекол с определенной крутизной кривой вязкости. --- изотермы для вязкости $\eta = 10^2$ дПа . с, — изотермы для вязкости $\eta = 10^{7,6}$ дПа . с

1 — $t_{\log \eta = 2} = 1520^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 720^\circ\text{C}$,

2 — $t_{\log \eta = 2} = 1530^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 720^\circ\text{C}$,

3 — $t_{\log \eta = 2} = 1540^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 720^\circ\text{C}$,

4 — $t_{\log \eta = 2} = 1520^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 730^\circ\text{C}$,

5 — $t_{\log \eta = 2} = 1530^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 730^\circ\text{C}$,

6 — $t_{\log \eta = 2} = 1540^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 730^\circ\text{C}$,

7 — $t_{\log \eta = 2} = 1540^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 740^\circ\text{C}$,

8, 9 — $t_{\log \eta = 2} = 1530^\circ\text{C}$ и $t_{\log \eta = 7,6} = 740^\circ\text{C}$.

GRAPHICAL PROCESSING OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF VISCOSITY ON CHEMICAL COMPOSITION OF GLASS MELTS

Ladislav Šašek, Martin Míka, Miroslav Rada

Department of Silicate Technology, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague 6

The suggested method allows the temperature dependence of viscosity on chemical composition of container and flat glasses to be processed graphically while permitting the content of three components (Na_2O , CaO and MgO) to be varied and keeping a constant content of Al_2O_3 and SiO_2 . The method makes use of a computer with plotter output. The mathematical model, expressed by third-degree polynomials, describes the temperature dependence of viscosity of the glasses with a maximum deviation of 11°C from the values measured over the entire viscosity range studied ($10^2 - 10^{4.5}$ dPa s) (Table VI). The individual isotherms are plotted in Figs. 7 through 12 with an accuracy of $\pm 0.05^\circ\text{C}$. In these diagrams the experimental glasses are marked with rings.

The course of the isotherms shows that at high temperatures at glass viscosity of about 10^2 dPa s the effect of $\text{CaO}-\text{MgO}$ substitutions is quite significant. A reduced content of Na_2O , which brings about an increase in viscosity, can be completely compensated substituting by MgO with CaO . With decreasing temperature the effect of a change in the CaO/MgO ratio is becoming less marked, being already indistinct at viscosities higher than about $10^{7.6}$ dPa s.

Graphic plotting of the effect of chemical composition on the temperature dependence of glass melt viscosity has the advantage of allowing the chemical composition of glass with a defined temperature dependence of viscosity to be determined very rapidly. Fig. 13 demonstrates the method for establishing the chemical composition of glasses with a desired slope of the temperature dependence of viscosity. The chemical composition of the glass is given by the intersection of the respective isotherms. The method can be used to advantage in glassmaking practice.

Fig. 1. Some types of $[q, n]$ lattices ($q = 3$): a) linear, b) quadratic, c) cubic incomplete, d) cubic.

Fig. 2. Incomplete cubic model.

Fig. 3. Triangular simplex.

Fig. 4. Diagram of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Fig. 5. Diagram of the system $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$.

Fig. 6. Schematic diagram of the positions of experimental glasses in the ternary system:

Peak	MgO	CaO	Na_2O	Peak	MgO	CaO	Na_2O
1	0	10	16	1	0	10	16
10	0	14	12	2	6	4	16
3	6	8	12	3	6	8	12

Fig. 7. The course of isotherms at $\log \eta = 2$ in terms of chemical composition.

Fig. 8. The course of isotherms at $\log \eta = 3$ in terms of chemical composition.

Fig. 9. The course of isotherms at $\log \eta = 4$ in terms of chemical composition.

Fig. 10. The course of isotherms at $\log \eta = 7.6$ in terms of chemical composition.

Fig. 11. The course of isotherms at $\log \eta = 13$ in terms of chemical composition.

Fig. 12. The course of isotherms at $\log \eta = 14.5$ in terms of chemical composition.

Fig. 13. Determination of the chemical composition of glass with a required steepness of the viscosity curve.

--- isotherms for viscosity $\eta = 10^2$ dPa s,

— isotherm for viscosity $\eta = 10^{7.6}$ dPa s,

1 — $t_{\log \eta=2} = 1520^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 720^\circ\text{C}$,

2 — $t_{\log \eta=2} = 1530^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 720^\circ\text{C}$,

3 — $t_{\log \eta=2} = 1540^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 720^\circ\text{C}$,

4 — $t_{\log \eta=2} = 1520^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 730^\circ\text{C}$,

5 — $t_{\log \eta=2} = 1530^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 730^\circ\text{C}$,

6 — $t_{\log \eta=2} = 1540^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 730^\circ\text{C}$,

7 — $t_{\log \eta=2} = 1540^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 740^\circ\text{C}$,

8, 9 — $t_{\log \eta=2} = 1530^\circ\text{C}$ and $t_{\log \eta=7.6} = 740^\circ\text{C}$.