

VLIV TEPLOTNÍHO REŽIMU NA ROZPOUŠTĚNÍ PÍSKOVÝCH ZRN V TAVENINĚ SKLÁŘSKÉHO KMENE

ŠTEFAN FREIVOLT, LUBOMÍR NĚMEC

Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT, 166 28 Praha 6

Došlo 9. 10. 1984

Metodou elektronové mikroanalýzy byl sledován vývoj difúzní vrstvy SiO_2 na povrchu zrn písku po projití teplotními režimy odpovídajícími průběhu teplot ve vrstvě kmene na hladině skloviny. Výsledky ukázaly, že difúzní vrstva kolem zrn je souvislá a její tloušťka se pohybuje kolem 4—5 μm . Statistickým zpracováním výsledků bylo zjištěno, že tloušťka difúzní vrstvy je nezávislá na tvaru a velikosti zrna, jakož i na použitém teplotním režimu. Při zvýšení konečné teploty vzrostla i tloušťka difúzní vrstvy. Odhadnutý podíl doby rozpouštění písku ve vrstvě z celkové doby rozpouštění činí jen asi 2—4 %.

ÚVOD A ZAMĚŘENÍ PRÁCE

Z časového hlediska je rozpouštění písku při tavení sklovin obvykle nejvýznamnějším procesem. Řada prací se při jeho zkoumání soustředila především na vyšetřování difúzních vrstev na rozhraních rozpouštěného materiálu a skloviny. Z nich je třeba jmenovat především práci Marwedelovu [1] a Löfflerovu [2] zabývající se vyšetřováním charakteru difúzních vrstev na povrchu pískových zrn rozpouštějících se ve sklovinách, dále podobnou práci Kreiderovu a Cooperovu [3], u nás se tímto problémem zabýval Šašek, Hulínský a Beneš [4] i Hlaváč a Matoušek [5]. Řada dalších prací se pak zabývala rozpouštěním křemenných destiček nebo válečků ve sklovinách za různých podmínek. Společnými znaky citovaných prací jsou tyto skutečnosti:

1. Rozpouštění probíhalo v již utavené sklovině, jejíž složení se během pokusů prakticky neměnilo. Rovněž teplota byla konstantní.
2. Rozpouštěná tělíska měla většinou jednoduchý tvar.
3. Rozpouštění probíhalo za podmínek molekulární difúze, volné konvekce, popřípadě definované nucené konvekce.
4. Jednotlivé částice se vzájemně neovlivňovaly.

Rozvoj modelování základních procesů v tavicích prostorech však vyžaduje vyšetřování mechanismu rozpouštění písku za podmínek bližších reálným. Jde zejména o zkoumání mechanismu rozpouštění zrn písku nepravidelného tvaru a nestejně velikosti za podmínek časově proměnné koncentrace SiO_2 ve sklovině (vychází se z kmene), za podmínek nucené konvekce způsobené především vblížením a při režimu nekonstantní teploty. Hrma [6] odvodil semiempirický vztah pro rychlost rozpouštění monodisperzních kulových částic SiO_2 , který uvažuje proměnnou koncentraci SiO_2 ve sklovině během rozpouštění i vliv dějů probíhajících při reakcích kmene na vývoj difúzní vrstvy kolem zrna písku. Tato rovnice byla úspěšně použita i pro reálné monodisperze [7]. Rovnice byla později doplněna vztahem mezi koncentrací nerozpuštěných zrn písku a velikostí maximálního zrna a použita pro rozpouštění reálného polydisperzního písku [8]. Podmínkou pro použití obou vztahů pro polydisperzi je splnění předpokladu, že rychlost úbytku rozměrů zrn písku v daném čase je nezávislá na jejich velikosti. Ačkoliv výsledky

získané na monodisperzích [7] indikují v poměrně širokém rozmezí nezávislost této rychlosti na počáteční velikosti zrn, neexistovalo přímé experimentální potvrzení uvedeného předpokladu přímo pro polydisperzi. Tato práce si proto vytkla za cíl sledování tvaru, popřípadě vývoje difúzních vrstev SiO_2 na hranici zrn reálného písku a skloviny, neboť charakter difúzní vrstvy určuje rychlost rozpouštění. Jednotlivé sledované vlivy je možno shrnout takto:

1. Vliv tvaru zrna na tvar a tloušťku difúzní vrstvy kolem zrna.
2. Vliv velikosti zrna na tloušťku difúzní vrstvy kolem zrna.
3. Vliv teplotního režimu na tloušťku difúzní vrstvy kolem zrna.
4. Vliv teplotního režimu na rozpouštěný podíl písku.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Sledování tvaru a tloušťky difúzních vrstev SiO_2 bylo prováděno stanovením intenzit charakteristického Roentgenova záření odpovídajících místním koncentracím SiO_2 ve vzorcích skloviny s nerozpouštěnými zrny SiO_2 . Stanovení byla prováděna na přímkách vycházejících přibližně kolmo od povrchu zrna elektronovou mikrosondou JXA-5 firmy JEOL. U každého vzorku byly sledovány čtyři dráhy ve čtyřech různých směrech v rovině povrchu vzorku. Stanovení intenzit charakteristického záření v těchto směrech bylo prováděno po krocích 1–2 μm .

Jako základní sklovina byl zvolen sodnodraselný křišťál složení: 74,8 % SiO_2 ve formě písku TS 15, 5,3 % CaO ve formě vápence a dolomitu, 12,5 % Na_2O ve formě sody, 3,8 % K_2O ve formě potaše a 3,6 % MgO ve formě dolomitu. Kmen tohoto složení v množství 75 g byl taven v křemenné zkumavce podle teplotních režimů odpovídajících průběhům teplot ve vrstvě kmene na hladině modelové sklářské vaničky [9]. Po ochlazení byly ze skel připraveny vzorky pro elektronovou mikrosundu. Na povrchu vybroušených a vyleštěných vzorků byla opticky hledána rozříznutá zrna SiO_2 . Přesnost stanovení tvaru a tloušťky difúzních vrstev byla snížena faktem, že nebylo možno zjistit, která zrna jsou rozříznuta přibližně v polovině. Proto bylo u každého vzorku měřeno několik zrn písku. Jednotlivé vypočtené teplotní režimy byly přibližně lineární [9], v tabulce I je uvedena počáteční teplota, doba tavení a průměrná rychlost vzestupu teploty odpovídající danému režimu. Konečná teplota činí ve všech případech 1000 °C.

Tabulka I

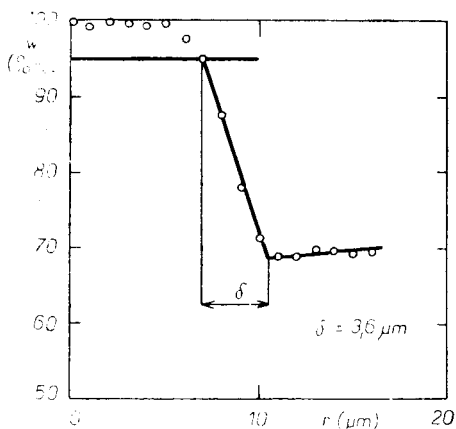
Teplotní režimy odpovídající průběhu teplot ve vrstvě vsázky na hladině skloviny v modelové peci. Konečná teplota ve všech případech je 1000 °C

Číslo teplotního režimu	Kapacita modelové pece (t/den)	Počáteční teplota (°C)	Doba tavení (min)	Prům. rychlost vzestupu teploty (°C/min)
1	1,0	79,5	540	1,70
2	1,0	120,5	468	1,88
3	1,0	148,0	429	1,99
4	1,5	79,5	245	3,76
5	1,5	120,5	214	4,11
6	1,5	148,0	197	4,32
7	2,0	79,5	137	6,72
8	2,0	120,5	123	7,15
9	2,0	148,0	111	7,67

Při zkoumání vlivu teplotního režimu na rozpuštěný podíl písku bylo třeba stanovit absolutní koncentrace SiO_2 ve sklovině po ukončení pokusu. Pro tento případ byl připraven dvojnásobným tavením standard konečného složení používané skloviny. U každého vzorku z tab. I bylo provedeno měření intenzit charakteristického záření odpovídajících koncentracím SiO_2 asi v 10–12 místech dostatečně vzdálených od nerozpuštěných zrn písku a současně byl za stejných podmínek proměřen standard, u něhož byl obsah SiO_2 zjištěn chemickou analýzou. U písku TS 15 byla provedena síťová analýza.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Zjištěné intenzity charakteristického záření pro křemík byly přeočteny na relativní koncentrace SiO_2 a vyneseny do grafů v závislosti na vzdálenosti ve směru difúzní dráhy. Typický případ je znázorněn na obr. 1. Výsledky všech měření ukazovaly velmi strmý pokles relativních koncentrací SiO_2 směrem od zrna a jejich poměrně rychlé vyrovnání na přibližně konstantní hodnotu ve sklovině. Průběhy



Obr. 1. Znáznornění konstrukce efektivní tloušťky difúzní vrstvy. Teplotní režim č. 1, zrno č. 2, dráha č. 5.

intenzit bylo možno dobře proložit přímkou. Hranice zrna byla uvažována na počátku maximálního poklesu relativních koncentrací SiO_2 . Při vyhodnocení se osvědčilo umístit hranici zrna do místa, kde relativní koncentrace SiO_2 klesla na 95%. Vzdálenost na x -ové ose od místa 95% koncentrace SiO_2 k průsečíku přímkou proložených průběhy klesajících a přibližně vyrovnaných koncentrací SiO_2 byla definována jako efektivní tloušťka difúzní vrstvy. Konstrukce je zřejmá z obr. 1. Při měření relativních koncentrací byly zachovány vždy stejné parametry měření. Na obr. 2a, b, c jsou zřejmě vybraná zrna různých velikostí pro teplotní režim č. 1, u nichž byly měřeny difúzní dráhy na čtyřech vzájemně protilehlých místech. Hranice zrn jsou zvýrazněny. Zjištěné difúzní vrstvy byly ve všech případech souvislé a nevykazovaly velké změny tloušťky v závislosti na tvaru zrna.

V tabulce II jsou srovnány a statisticky zpracovány výsledky měření tloušťky difúzních vrstev pro tři teplotní režimy vycházející ze stejné počáteční teploty

Tabulka II

Výsledky statistického zpracování tlouštěk difúzních vrstev pro teplotní režimy 1, 4, 7

Dráha	Malé zrno			Stř. zrno			Velké zrno		
	$\delta(\mu\text{m})$	$\bar{\delta}(\mu\text{m})$	$s^2(\mu\text{m}^2)$	$\delta(\mu\text{m})$	$\bar{\delta}(\mu\text{m})$	$s^2(\mu\text{m}^2)$	$\delta(\mu\text{m})$	$\bar{\delta}(\mu\text{m})$	$s^2(\mu\text{m}^2)$
režim č. 1	1	4,55		3,75			4,80		
	2	5,95		4,15			3,75		
	3	3,60	4,70	1,3970	3,69	0,1523	4,63	0,7702	
	4	—					5,78		
režim č. 4	1	4,30		5,00			3,50		
	2	3,85		4,45			4,10		
	3	4,95	4,25	0,2583	4,35	0,3883	4,34	0,9080	
	4	3,90					5,90		
režim č. 7	1	3,35		3,55			3,95		
	2	3,20		3,80			5,00		
	3	4,30	3,81	0,3521	4,21	0,4373	4,43	0,7508	
	4	4,40					4,75		

Tabulka III

Střední hodnoty difúzních tlouštěk pro teplotní režimy 1—9 s různými velikostmi zrn

Režim č.	Malé zrno $\delta(\mu\text{m})$	Střední zrno $\delta(\mu\text{m})$	Velké zrno $\delta(\mu\text{m})$
1	4,70	3,69	4,63
2	4,30	3,97	4,29
3	4,48	4,45	—
4	4,25	4,35	4,34
5	4,88	4,48	4,07
6	4,43	4,08	—
7	3,81	4,21	4,43
8	4,34	4,50	3,93
9	3,99	4,00	3,94

Tabulka IV

Výsledky statistického zpracování tlouštěk difúzních vrstev a hodnot koncentračních gradientů pro jednotlivé teplotní režimy

Režim č.	$\delta(\mu\text{m})$	$s^2(\mu\text{m}^2)$	$\frac{\partial c}{\partial r}$ (%rel/ μm)	$s^2(\%\text{rel}^2/\mu\text{m}^2)$	Počet měření n
1	4,07	0,382	0,6089	0,0118	14
2	4,03	0,224	0,7395	0,0983	18
3	4,27	0,555	0,5971	0,0838	10
4	4,21	0,309	0,6154	0,0857	13
5	4,20	0,306	0,5912	0,0288	11
6	4,25	0,289	0,5405	0,0041	8
7	4,11	0,402	0,7381	0,0372	12
8	4,28	0,522	0,7798	0,0299	9
9	3,97	0,507	0,5758	0,0486	12
Σ	$\bar{\delta} = 4,01$	0,483			105

(režimy č. 1, 4, 7 z tab. I). Tabulka III pak udává v souhrnu střední hodnoty tlouštěk difúzních vrstev pro všechny teplotní režimy a různé velikosti zrn. V tabulce IV jsou statisticky zpracovány výsledky měření tloušťky difúzních vrstev a koncentračních gradientů pro jednotlivé teplotní režimy. Střední koncentrace SiO_2 v jednotlivých sklovinách w_B po projití teplotními režimy 1—9 přináší tabulka V. Na obr. 3 je vynesena závislost logaritmu hmotového zlomku nerozpuštěného písku w_s na hodnotě poloměru maximálního zrna v písku TS 15. Graf byl získán na základě síťového rozboru písku TS 15 výpočtem dle rovnice z (8):

$$w_s = \frac{4\pi\rho_s}{3\rho} \mathcal{N}_{so} \int_0^{r_{\max}} f(r + r_{o \max} - r_{\max}) r^3 dr. \quad (1)$$

Tabulka V

Střední koncentrace SiO_2 ve sklovinách po utavení podle teplotních režimů 1—9

Počáteční teplota [°C]	w_b [%rel]		
	1,0t/24h	1,5t/24h	2,0t/24h
79,5	65,90	67,32	64,15
120,5	69,32	68,77	64,00
148,0	68,77	65,57	65,43
$\bar{w}_B(79,5-148,0^\circ\text{C})$	68,00	67,22	64,53

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Zjištěné tloušťky difúzních vrstev vykazují určitý rozptyl, avšak z měření nevyplývá zřetelná závislost na tvaru zrna (např. na poloměru zaoblení zrna). Rovněž nebyly zjištěny nepravidelnosti v souvislosti difúzní vrstvy měřené na plošném výbrusu. Je tedy možno předpokládat, že difúzní vrstva kolem zrna je prostorově souvislá a může být charakterizována střední hodnotou své tloušťky. Překvapujícím zjištěním jsou velmi malé tloušťky difúzních vrstev ve všech měřených případech, které jsou asi o řád nižší nežli tloušťky zjištěné v práci [4]. Poměrně strmý průběh teplotní závislosti tloušťky difúzní vrstvy v práci [10] sice ukazuje na srovnatelné tloušťky difúzní vrstvy v oblasti kolem 1000 °C, avšak hodnoty námi zjištěné při teplotních režimech do 1200 °C (tab. VIII) jsou již opět o řád nižší nežli hodnoty v práci [10]. Rovněž nebyl u povrchu zrn zjištěn náhlý pokles koncentrací SiO_2 , popřípadě nárůst koncentrace Na_2O , jenž by svědčil o existenci vrstvy obohacené na alkálie, jak se uvádí v pracích [1, 2, 4]. Za daných teplotních režimů a výchozího stavu (kmen) probíhá ovšem rozpouštění zrn písku za intenzivní nucené konvekce vyvolané bublinami plynů vzniklými rozkladem a reakcemi složek kmene. Tento vývoj je zvláště intenzivní u povrchu pískových zrn. Lze proto předpokládat, že vznikající difúzní vrstva bude mít mnohem menší tloušťku než za podmínek molekulární difúze uplatňující se při rozpouštění pískových zrn v již utavené sklovině [1, 2, 4]. Je ovšem otázkou, zda vliv nucené konvekce v počátečních fázích na vývoj difúzní vrstvy je dominantní, nebo se uplatní rovněž velikost zrna, teplotní režim, či pouze konečná teplota a čas. Odpověď na většinu z těchto otázek je třeba hledat ve statistickém vyhodnocení získaných tlouštěk difúzních vrstev.

K vyhodnocení výsledků bylo použito metody testování statistických hypotéz, které se vztahovaly ke tvaru nebo parametrům rozložení základního souboru dat [11]. Na základě statistického testu je pak přijata nebo zamítnuta prověřovaná hypotéza H_0 (v našem případě H_0 znamená rovnost parametrů dvou statistických souborů). Statistickým testem se pak nazývá volba výběrové funkce R a kritické oblasti W , jakožto kritéria k přijetí nebo zamítnutí hypotézy H_0 . V našem případě byly použity statistické testy pro rovnost rozptylů dvou základních souborů s normálním rozložením $H_0: \sigma_1^2 \leq \sigma_2^2$ proti alternativní hypotéze $H: \sigma_1^2 > \sigma_2^2$ (skutečně rozptyly σ_i^2 obou souborů si nejsou rovny). Výběrová funkce R je v tomto případě:

$$R = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad (2)$$

$s_{1,2}^2$ — zjištěné rozptyly měření, při kritické oblasti $W = F_{n_1-1, n_2-1, \alpha}$, kde hodnoty funkce F jsou tabelovány [11], n_1 a n_2 je počet měření v obou souborech a α je tzv. hladina významnosti (obvykle a i v našem případě $\alpha = 0,05$). Jestliže $R < W$, pak přijmeme hypotézu H_0 (rozptyly jsou stejné), je-li $R > W$, pak jsou rozptyly různé na hladině významnosti α (s 95% jistotou). Dále bylo použito testů pro rovnost středních hodnot dvou základních souborů s normálním rozložením: $H_0: \mu_1 = \mu_2$ proti $H: \mu_1 \neq \mu_2$ (skutečně střední hodnoty se liší). V případě rovnosti rozptylů, což byl náš případ, je výběrová funkce R testu H_0 tohoto tvaru:

$$R = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}, \quad (3)$$

$\{R: |R| > t_{n_1+n_2-2; \alpha}\} = W$, kde W je opět kritická oblast. Hodnoty funkce $t_{n_1+n_2-2; \alpha}$ jsou opět tabelovány [11]. Jestliže $|R| > t_{n_1+n_2-2; \alpha}$, hypotézu H_0 zamítáme (střední hodnoty jsou rozdílné) na hladině významnosti α .

Prvním úkolem bylo statistické porovnání středních hodnot tlouštěk difúzních vrstev získaných na různých difúzních drahách. U jednotlivých teplotních režimů byly porovnány vždy střední hodnoty δ mezi malým a středním zrnem (1,2) a malým a velkým zrnem (1,3). Výsledky ve formě hodnot R a t pro každý případ jsou uvedeny v tabulce VI. Jak je z tabulky zřejmé, ve všech případech $|R| < t_{n_1+n_2-2; \alpha}$ tj. na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ se výsledky neliší. Můžeme tedy říct, že tloušťky difúzních vrstev ve vyšetřovaném souboru difúzních drah nejsou závislé na velikosti zrna. Toto zjištění bylo prokázáno pouze pro porovnání velkých, středních a menších zrn, nejmenší zrna jsou v okamžiku ukončení tepelné expozice již rozpuštěna. Není však důvodu předpokládat u těchto nejmenších zrn větší odchylky v tloušťce difúzní vrstvy.

Zjištěná nezávislost tloušťky difúzní vrstvy na velikosti zrna dovoluje vytvořit ze všech měření daného teplotního režimu jeden statistický soubor a porovnat tyto soubory mezi sebou, tj. zjistit vliv teplotního režimu na průměrnou tloušťku difúzní vrstvy. Takové porovnání bylo provedeno v tabulce VII, kde byly navzájem porovnány hodnoty R a t všech použitých teplotních režimů pro případ rovnosti rozptylů a $\alpha = 0,05$. Z tabulky je rovněž zřejmé, že vždy platí: $|R| < t_{n_1+n_2-2; \alpha}$, tj. střední hodnoty tlouštěk difúzních vrstev pro jednotlivé režimy se neliší. Z tohoto zjištění vyplývá nezávislost tloušťky difúzní vrstvy vyšetřovaného souboru na teplotním režimu. Je tedy vliv nucené konvekce na tloušťku difúzní vrstvy buď zcela dominantní (u jednotlivých teplotních režimů je veliký rozdíl v dobách tepelné expozice), nebo se může uplatnit i konečná teplota tepelné expozice [4].

Vliv teplotního režimu na rozpouštění pískových zrn...

Tabulka VI

Výsledky statistického testu ve formě hodnot R pro srovnání středních hodnot tloušťky difúzní vrstvy malých, středních a velkých zrn. $\alpha = 0,05$, $t \in \{2,4469; 2,5706\}$

Režim č.	Zrna malá a střední (1,2)	Zrna malá a velká (1,3)
1	1,7029	0,0856
2	1,2123	0,0331
3	0,0351	—
4	0,1577	0,1667
5	—0,0111	0,6086
6	0,5951	—
7	—0,7892	—1,0732
8	—0,3016	0,5927
9	—0,0255	0,1012

Tabulka VII

Výsledky statistického testu ve formě hodnot R a t pro srovnání středních hodnot tloušťky difúzní vrstvy u jednotlivých teplotních režimů, $\alpha = 0,05$

Srovnané režimy	2	3	4	5	6	7	8	9
1 R	0,2045	—0,6693	—0,6511	0,3000	0,6823	—0,1670	—0,7319	—0,6378
1 t	2,0423	2,0860	2,0518	2,0687	2,0860	2,0687	2,0796	2,0687
2 R		—0,9751	—1,0126	0,1658	—1,0411	—0,3984	—1,0650	0,5839
2 t		2,0639	2,0405	2,0518	2,0639	2,0484	2,0595	2,0484
3 R			0,2024	0,9047	0,0576	0,4393	—0,0253	1,0960
3 t			2,0796	2,1098	2,1448	2,1199	2,1315	2,1009
4 R				0,9421	—0,1525	0,4401	—0,2457	1,2609
4 t				2,0639	2,0796	2,0595	2,0739	2,0595
5 R					—0,9842	—0,4515	—0,9745	0,3511
5 t					2,1098	2,0796	2,1009	2,0796
6 R						0,5036	—0,0887	1,1600
6 t						2,1009	2,1315	2,1009
7 R							—0,5569	—0,4118
7 t							2,1098	2,0860
8 R								0,7502
8 t								2,0930

Dodatečná měření provedená dle teplotních režimů 1 a 7, ale pokračující až do teploty 1200 °C, měla otestovat vliv konečné teploty. V tabulce VIII jsou uvedeny střední hodnoty tlouštěk difúzních vrstev pro zvolené teplotní režimy 1 a 7 do 1200 °C a hodnoty jejich rozptylů. Statistické porovnání středních hodnot tlouštěk difúzní vrstvy pro režim 1 a 7 poskytlo hodnotu $R = -0,2876$, zatímco hodnota $t_{17; 0,05} = 2,1098$. Platí tedy, že $|R| < t_{n_1+n_2-2; 0,05}$ a střední hodnoty tlouštěk difúzních vrstev pro oba zkoumané režimy můžeme považovat za stejné.

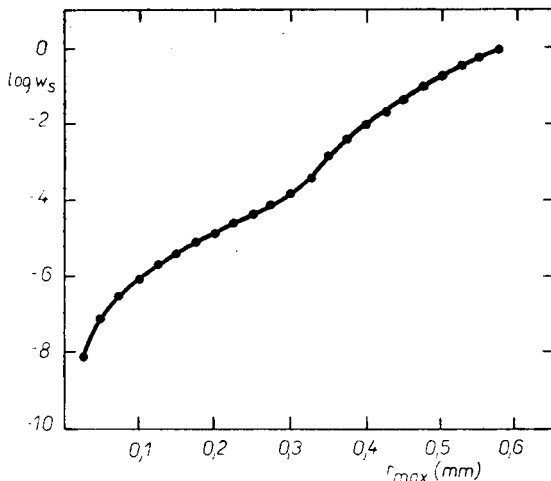
Tabulka VIII

Střední hodnoty tloušťek difúzních vrstev pro teplotní režimy 1 a 7 do 1200 °C a hodnoty rozptylů měření

	Počet měření n	$\bar{\delta}(\mu\text{m})$	$s^2(\mu\text{m}^2)$
Režim 1 do 1200 °C	8	4,94	0,5596
Režim 7 do 1200 °C	11	4,86	0,2190
Σ	19	4,90	0,3410

Provedeme-li nyní statistické porovnání středních tloušťek difúzních vrstev pro všechny teplotní režimy do 1000 °C a teplotní režimy do 1200 °C, dostáváme hodnotu $R = -5,2170$ a hodnota $t_{122}; 0,05$ činí 1,9799. Platí tedy, že $|R| > > t_{n_1+n_2-2}; 0,05$ a můžeme přijmout hypotézu, že $\bar{\delta}_{1200\text{ °C}} > \bar{\delta}_{1000\text{ °C}}$. Střední hodnota tloušťky difúzní vrstvy tedy roste s teplotou, což je v soulase se závěry prací [4, 10]. Bližší ověření tohoto zjištění bude vyžadovat podrobnějších měření.

Posledním úkolem práce bylo zjištění nerozpuštěného podílu písku ve sklovině a zjištění vlivu teplotního režimu na tuto hodnotu. Tento úkol souvisí bezprostředně s praktickou potřebou modelovat základní tavicí pochody v daném tavicím zařízení. Protože režimy 1—9 představují průběh teplot ve vrstvě kmene na hladině skloviny v malém pokusném tavicím zařízení [9], ukazuje hodnota nerozpuštěného podílu písku význam pochodů probíhajících ve vrstvě kmene, popřípadě teplotních podmínek těchto dějů pro celý proces rozpouštění písku. Měřením koncentrace rozpuštěného SiO_2 ve sklovině s pomocí elektronové mikrosondy a měřením standardu příslušné skloviny je možno získat podíl nerozpuštěného písku w_S jako výraz $(w_t - w_B)/(1 - w_B)$, kde w_t je konečný hmotový zlomek rozpuštěného SiO_2



Obr. 3. Závislost $\log w_S$ na poloměru maximálního zrna r_{max} v písku TS 15.

v utavené sklovině ($w_t = 0,741$) a w_B je střední hmotový zlomek rozpuštěného SiO_2 po tepelné expozici. Ze závislosti mezi w_S a r_{\max} (obr. 3) je pak možno odečíst hodnotu poloměru největšího zrna r_{\max} po ukončení dané teplotní expozice. Protože teplotní režimy pro stejný výkon (režimy 1, 2, 3; 4, 5, 6; 7, 8, 9) se liší pouze počáteční teplotou, která má jen nepatrný vliv na teplotní režim, byly uvedené skupiny pro stejný výkon pojmuty do jednoho souboru. Výsledky zpracování přináší tabulka IX.

Tabulka IX

Hodnoty některých veličin charakterizujících podíl nerozpuštěného písku po projití kmene teplotními režimy

Výkon zařízení	\bar{w}_b	w_S	r_{\max} [mm]	Δr_{\max} [mm]	r'_{\max} [mm]
1t/24h (režimy 1, 2, 3)	0,680	0,190	0,505	0,095	0,180 až 0,230
1,5t/24h (režimy 4, 5, 6)	0,672	0,210	0,510	0,090	0,185 až 0,235
2t/24h (režimy 7, 8, 9)	0,680	0,270	0,520	0,080	0,195 až 0,245

Hodnota $\Delta r_{\max} = r_{o\max} - r_{\max}$ ($r_{o\max}$ je efektivní poloměr největšího zrna písku v čase $\tau = 0$, zde $r_{o\max} = 0,6$ mm) označuje hodnotu, o kterou se zmenší poloměr největšího zrna písku — a podle našeho předpokladu všech zrn písku — po projití daným teplotním režimem. Zrna počátečního poloměru menšího než Δr_{\max} tedy ve sklovině po teplotní expozici nemohou existovat. Síťový rozbor písku TS 15 ukázal, že řádově desítky až stovky zrn na 1 g skla se vyskytují v počátečním souboru až od velikostí 0,275—0,325 mm, směrem k nižším poloměrům. Počet zrn s větším poloměrem klesá na jednotky až zlomky jednotek na g skla a taková zrna není pravděpodobné ve vzorku nalézt. Vezmeme-li tedy jako reálné zjištěný poloměr největšího zrna ve vzorku hodnotu $r'_{o\max} = 0,275$ —0,32 mm, potom veličina $r'_{\max} = r'_{o\max} - \Delta r_{\max}$ udává skutečný a reálně nalezitelný poloměr největšího zrna ve vzorku po projití daným teplotním režimem. Této hodnotě zhruba odpovídá efektivní poloměr zrna na obr. 2c.

Z tabulky IX je zřejmé, že ačkoliv ve vrstvě kmene zreaguje až 75 % písku poloměr největšího zrna, poklesne v průměru jen asi o 15 %. Tomuto poklesu poloměru odpovídá zhruba zkrácení celkové doby rozpouštění písku při tavení za konstantní teploty v rozmezí 1250—1450 °C [12] o 2—4 %. Celkově je tedy význam rozpouštění písku v dané vrstvě kmene malý. Pro podrobnější výpočet sledující nejen rozpouštění písku ve vrstvě kmene, ale i v daném zařízení, nebyly prozatím konzistentní údaje (teplota hladiny sklovinu u vrstvy kmene činí 1000 °C, u modelové pece [12] 1400 °C). Tento problém bude vyžadovat další údaje z matematického modelování i dalších měření.

ZÁVĚR

Tloušťka difúzní vrstvy je rozhodující veličinou určující rychlost rozpouštění písku při tavení. S použitím metody elektronové mikroanalýzy bylo možno tuto hodnotu zjišťovat a zkoumat její závislost na podmínkách tavení. Podmínky byly voleny tak, že odpovídaly teplotním režimům ve vrstvě kmene na hladině skloviny. Měřením a statistickým zpracováním výsledků bylo zjištěno:

1. Difúzní vrstva kolem reálných zrn písku je souvislá, nepotvrzuje se zatím předpoklad vlivu povrchových sil na rozpouštění. Hodnoty tlouštěk se pohybují kolem 4 μm a jsou podstatně nižší než hodnoty zjištěné při rozpouštění písku v již utavených sklovinách.

2. Tloušťka difúzní vrstvy není závislá na tvaru nebo počáteční velikosti zrna písku.

3. V rámci vyšetřovaných teplotních režimů není tloušťka difúzní vrstvy závislá na typu teplotního režimu. Lze předpokládat, že hlavní vliv na tvorbu difúzní vrstvy v počátečních stadiích bude mít nucená konvekce způsobená bublinami při rozkladu kmene.

4. Tloušťka difúzní vrstvy se zvětší při zvýšení konečné teploty teplotního režimu.

5. Zjištěný podíl nerozpuštěného písku po průchodu režimy dosahoval až 75 %, avšak podíl z celkové doby rozpouštění písku připadající na vrstvu kmene činí zhruba jen 2—4 %. V budoucnosti je především třeba sledovat chování difúzní vrstvy v pozdějších stadiích tavení.

Literatura

- [1] Marwedel H. J.: *Glastechn. Ber.* 30, 122 (1957).
 [2] Löffler J.: *Glastechn. Ber.* 30, 129 (1957).
 [3] Kreider F. G., Cooper A. R.: *Glass Technol.* 8, 71 (1967).
 [4] Šašek L., Hulínský V., Beneš J.: *Sborník VŠCHT, L 3*, 253 (1973).
 [5] Hlaváč J., Matoušek J.: *Výzkumná zpráva úkolu „Výzkum transportních dějů v silikátových taveninách“*. KTS VŠCHT, Praha (1969).
 [6] Hrma P.: *Silikáty* 24, 7 (1980).
 [7] Beneš J.: *Kandidátská dizertační práce „Kinetika tavení křemičitých sklovin“*, VŠCHT Praha (1977).
 [8] Němec L., Mühlbauer M.: *Glastechn. Ber.* 56K, Band 1, 82 (1983).
 [9] Schill P.: *Osobní sdělení ze SVÚS v Hradci Králové*.
 [10] Šašek L.: *Sborník VŠCHT, B 10*, 27 (1967).
 [11] Kolda S.: *Úvod do počtu pravděpodobnosti a matematické statistiky*, VŠCHT Pardubice, 88 (1976).
 [12] Pěkná Š.: *Diplomová práce „Intenzifikace tavení a čerení obalových sklovin“*, KTS VŠCHT, Praha (1983).

$F_{n_1, n_2, \alpha}$	— kritické hodnoty F rozložení
$f(r + r_{0\max} - r_{\max})$	— hustota pravděpodobnosti výskytu částice písku v čase τ
H	— alternativní statistická hypotéza
H_0	— prověřovaná statistická hypotéza
r	— efektivní poloměr zrna písku
r_{\max}	— efektivní poloměr největšího zrna písku v čase τ
$r_{0\max}$	— efektivní poloměr největšího zrna písku v čase $\tau = 0$
Δr_{\max}	— změna efektivního poloměru největšího zrna písku
s_i^2	— zjištěné rozptyly statistických souborů
$t_{n_1 + n_2 - 2}$	— kritické hodnoty Studentova t — rozložení
R	— výběrová funkce statistického testu
\bar{x}	— zjištěná střední hodnota souboru

Vliv teplotního režimu na rozpouštění pískových zrn...

w_B	— střední hmotový zlomek rozpuštěného SiO_2 ve sklovině
w_S	— hmotový zlomek nerozpuštěného písku
w_t	— konečný hmotový zlomek rozpuštěného SiO_2
W	— kritická oblast statistického testu
α	— hladina významnosti statistického testu
δ	— střední tloušťka difúzní vrstvy
δ	— efektivní tloušťka difúzní vrstvy
μ	— skutečná střední hodnota souboru
N_{So}	— počáteční počet pískových zrn v objemové jednotce skloviny
σ_i^2	— skutečné rozptyly statistických souborů
ρ	— hustota skloviny
ρ_s	— hustota písku

THE EFFECT OF TEMPERATURE SCHEDULE ON THE DISSOLUTION OF SAND GRAINS IN THE GLASS BATCH MELT

Štefan Freivolt, Lubomír Němec

Joint Laboratory for the Chemistry and Technology of Silicates, Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague

The development of a diffusion layer at the boundary of sand grains and glass melt determines the rate of sand dissolution. Electron microanalysis and the results of mathematical modelling allow the thickness of the diffusion layers to be examined following passage of a batch specimen through the temperature schedules corresponding to the temperature distribution in the batch layer on the melt surface. The statistically processed results indicate that the thickness of a continuous diffusion layer is about 4—5 μm and does not depend on the shape and size of grain, nor on the temperature schedule employed. The diffusion layer thickness increases with increasing final temperature of the schedule. The results support the assumption that forced convection caused by gases liberated by reactions of the batch has the decisive effect on the thickness of the diffusion layer in this stage of melting. Up to 75 % of the originally present sand reacts in the batch layer, but according to the melting conditions, the share of the total time of sand dissolution amounts to only about 2 to 4 %.

Fig. 1. Construction of the effective thickness of the diffusion layer. Temperature schedule No. 1, grain No. 2, path No. 5.

Fig. 2. Microphotographs of three grains of various sizes with indicated directions of the diffusion paths measured. Temperature schedule No. 1; a) small and medium grain, b) medium grain, c) large grain (temperature schedule No. 7).

Fig. 3. Log of the weight fraction of undissolved sand w_s vs. the radius of the maximum grain, r_{max} , in TS 15 sand.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА
НА РАСТВОРЕНИЕ ЗЕРЕН ПЕСКА В РАСПЛАВЕ СТЕКЛОМАССЫ

Штефан Фрайвольт, Лубомир Немец

*Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ,
166 28 Прага 6*

Развитием диффузионного слоя на разделе зерен песка и стекломассы определяется скорость растворения песка. С помощью метода электронного микроанализа и использованием результатов математического моделирования можно устанавливать толщину диффузионных слоев после прохода стекломассы через температурные режимы, соответствующие размещению температур в слое шихты на уровне стекломассы. На основании статистически обработанных результатов было доказано, что толщина сплошного диффузионного слоя составляет около 4—5 μm не зависит ни от формы, размера зерна, ни от используемого температурного режима. Повышением окончательной температуры режима растет даже толщина диффузионного слоя. Результаты находятся в согласии с предположением, что решающее влияние на толщину диффузионного слоя в данном этапе плавления оказывает принудительная конвекция, вызываемая газами, возника-

ющими в результате реакции стекломассы. В слое стекломассы вступает в взаимодействие до 75 % первоначально присутствующего песка, однако доля общего времени растворения песка составляет согласно условиям плавки только около 2—4 %.

Рис. 1. Изображение конструкции эффективной толщины диффузионного слоя. Температурный режим № 1, зерно № 2, путь № 5.

Рис. 2. Фотосъёмка трех зерен разного размера с обозначением направлений измеряемых путей диффузии. Температурный режим № 1; а — зерно малого и среднего размера, б — зерно среднего размера, ц — зерно большого размера (температурный режим № 7).

Рис. 3. Зависимость \log весовой доли нерастворенного песка w_s от параметра максимального зерна r_{\max} в песке TS 15

STEAM TABLES IN SI-UNITS/WASSERDAMPFTAFELN (Parní tabulky v jednotkách SI), Edit.: Grigull, U.; Straub, J.; Schiebener, P. 2. oprav. vyd., 87 str., 7 diagramů, cena DM 26,—, US \$ 9,20, Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York—Tokyo 1984.

Svazek s dvojjazyčným komentářem (angl.-něm.) obsahuje v tabulce 1 hodnoty obvyklých stavových měrných veličin (teplota, objem, entalpie, vnitřní energie a entropie) navíc s hodnotami měrné tepelné kapacity při stálém tlaku a dvěma transportními veličinami — součinitelem tepelné vodivosti a dynamické vazkosti v rozsahu tlaků 0,000 6117 MPa (tlak trojného bodu) až 100 MPa a teplot 0 až 1000 °C. Do teplotního odstupňování veličin jsou zde vsunuty: hodnota příslušná trojnému bodu (pro pevnou, kapalnou i parní fázi) resp. hodnoty stavu sytosti (pro kapalnou a parní fázi).

Další tabulka (tab. 2) stavových a transportních vlastností syté vody a páry od 0 °C do kritického stavu obsahuje v části 1 stavové měrné veličiny (hustotu, entalpii, vnitřní energii, entropii a měrné tepelné kapacity při stálém tlaku resp. objemu jednak pro kapalinu, jednak pro sytou páru a tlak a měrné výparné teplo), v části 2 pak vedle tlaku též transportní veličiny (součinitele tepelné vodivosti, dynamické a kinematické vazkosti, teplotní vodivosti a Prandtlovo číslo pro kapalinu resp. sytou páru) dále povrchové napětí σ , Laplaceův součinitel $\left(\frac{\sigma}{g(\rho_k - \rho_p)}\right)^{1/2}$ a teplotní součinitel objemové roztažnosti (pro kapalinu i sytou páru). Vlastnosti vody při 0,1 MPa od —20 °C (podchlazená kapalina) do stavu sytosti (99,63 °C) uvádí v dostačujícím teplotním odstupňování krátká tabulka 3 obsahující hustotu, měrnou tepelnou kapacitu při stálém tlaku, součinitele tepelné vodivosti, dynamické a kinematické vazkosti a teplotní vodivosti a Prandtlovo číslo. Tato tabulka uzavírá tabulkovou část publikace.

Obrázková část obsahuje diagram závislosti součinitele dynamické vazkosti (obr. 1), součinitele tepelné vodivosti (obr. 2) a Prandtlova čísla (obr. 3) na teplotě (0—800 °C) a tlaku (0—100 MPa).

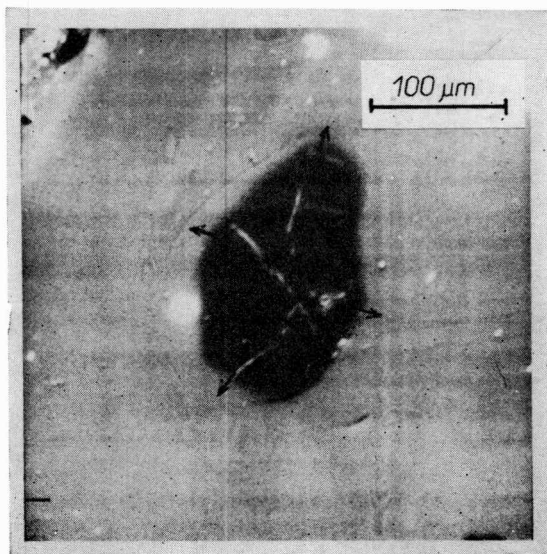
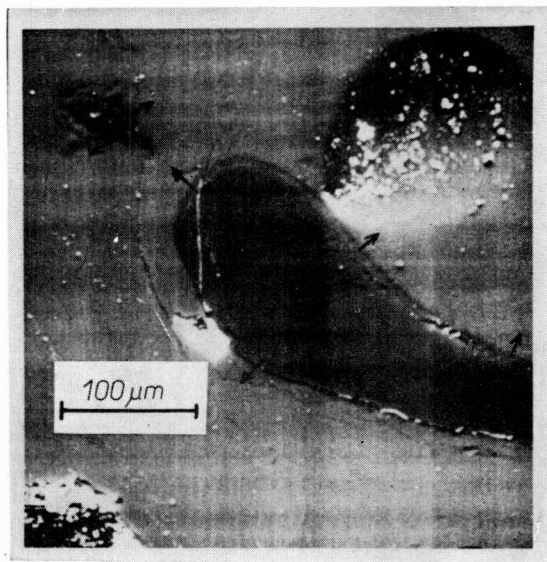
V obr. 4 je stavový diagram $\log p-h$ (log. tlaku — entalpie). Vtipné je axonometrické znázornění (obr. 6) $T-s$ diagramu v kartézských souřadnicích $T-s-p$, které poskytuje „prostorové“ názorný pohled na entropický $T-s$ diagram. Analogicky z obr. 7 v souřadnicích $p-v-T$ je zřejmý vztah těchto stavových veličin. Obr. 8 je Mollierův entalpický $h-s$ diagram vody v rozsahu 0,001 až 100 MPa a 0 až 800 °C.

Publikace, kterou vydavatel označuje jako „přehledné tabulky pro studenty a vhodné pro orientaci inženýrů ve výzkumu i provozu“, je opatřena pečlivě zpracovaným seznamem označení a definic s uvedením jednotek, tabulkou látkových konstant vody a přepočítacími vztahy mezi jednotkami SI a některých jiných soustav a s odkazem na původ vztahů užitých k výpočtu tabelovaných stavových a transportních veličin.

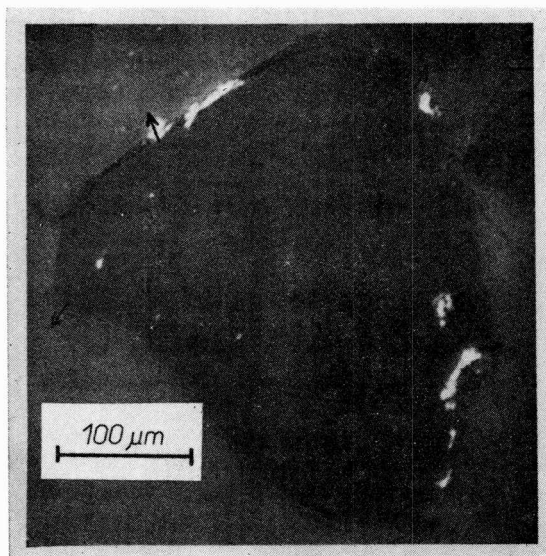
Termodynamické stavové veličiny byly vypočteny podle vztahů, které navrhli Haar, Gallagher a Kell, předběžně přijatých r. 1983 Mezinárodní asociací pro vlastnosti páry (IAPS). Transportní vlastnosti vycházejí z doporučení IAPS z let 1975 (dynamická vazkost), 1976 (povrchové napětí) a 1977 (tepelná vodivost).

Konstruktéři a projektanti stejně jako pedagogičtí pracovníci by nepochybně takové tabulky uvítali i u nás. Podobná publikace — útlá rozsahem s dobrou přehledností, obsahující jak stavové, tak transportní vlastnosti vody a páry pro rychlé informativní výpočty i výuku je již delší dobu postrádána, nehledě k tomu, že hodnoty doporučené a schválené IAPS upotřebí i naši specialisté. Není proto sporu, že vydání podobných tabulek u nás by se setkalo se širokým zájmem.

Němeček



Obr. 2. Fotografie tři zrn různých velikostí s vyznačením směrů měřených difúzních drah. Teplotní režim č. 1; a) malé a střední zrno, b) střední zrno, c) velké zrno (teplotní režim č. 7).



Obv. 2c