

ZÁVISLOSŤ VISKOZITY MODELU SKLOVINY EUTAL OD TEPLoty A ZLOŽENIA

MAREK LIŠKA, LADISLAV HAMLÍK, EDMUND KANCLÍŘ

Spoločné laboratórium pre základný výskum skla Centra chemického výskumu SAV a Výskumného a vývojového ústavu sklárskeho, ul. SNP 20, 912 50 Trenčín

Došlo 17. 1. 1986

Aplikáciou nelineárnej regresnej analýzy sa navrhlo analytické vyjadrenie závislosti viskozity od teploty a zloženia sústavy $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$. Funkčná závislosť je založená na Fulcherovej rovnici s koeficientami vyjadrenými v tvare kvadratických zmiešaných polynómov percentuálneho zastúpenia jednotlivých oxidov. Dokázalo sa, že na získanie vyhovujúceho opisu experimentálnych dát treba v regresnej analýze simultánne spracovávať body zo všetkých viskozitných kriviek. Platnosť navrhnutého matematického modelu sa v oblasti blízkej zloženiu skla EUTAL overila štatistickými metódami. Potvrdila sa sieťotvorná funkcia oxidov hlinitého a boritého a funkcia modifikátorov pre oxid vápenatý a oxid horečnatý.

ÚVOD

Súčasný trend navrhovania optimálneho zloženia sklovín sú čoraz viac spojené s využívaním výpočtovej techniky. Podkladmi pre efektívne využitie ktoréhokoľvek z doteraz navrhovaných postupov sú v každom prípade analyticky vyjadrené závislosti vlastností od zloženia skloviny a jej teploty [1—7]. V tejto súvislosti našli využitie aj viaceré výpočtové systémy, opisujúce závislosť vlastností — zloženie, navrhnuté v minulosti, kedy úroveň výpočtovej techniky a rozvinutia jej priemyselných aplikácií ešte nedovoľovali takéto komplexné využitie (pozri prehľad v práci [8]). Vytváranie konkrétnych analytických závislostí medzi zložením a vlastnosťami sklotvorných tavenín obvykle rezultuje v efektívnom kompromise medzi zložitou študovaného systému a kvalitou, resp. všeobecnosťou numerického opisu. Uvedené skutočnosti v značnej miere podnecujú relatívne časté štúdiá v sústavách, ktoré sa vzhľadom k priemyselnej praxi javia ako modelové.

Predmetom prezentovanej práce bolo štúdium päťzložkového modelu skloviny Eutal. Sledovala sa viskozita v intervaloch zmien teploty a zloženia, ktoré sú zaujímavé tak z hľadiska extrémnych prevádzkových situácií, ako aj z hľadiska perspektív možných modifikácií uvedenej skloviny pre špeciálne použitia.

TEORETICKÁ ČASŤ

V prvom štádiu je výhodné rozdeliť funkčnú závislosť viskozity sklotvorných tavenín od teploty a zloženia na dve dielčie závislosti — závislosť viskozity daného zloženia skloviny od teploty a závislosť tejto funkcie od zloženia.

Jednou z najbežnejšie používaných rovníc teplotnej závislosti viskozity je tzv. Fulcherova rovnica [9—11], ktorá sa pre praktické potreby uvádza v logaritmickej tvare:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (1)$$

kde η je dynamická viskozita, T je teplota a A , B , T_0 sú koeficienty charakteristické pre dané zloženie. Odhliadnuc od toho, že táto rovnica má s výnimkou faktora

0,5 log T viacero interpretácií, o ktorých opodstatnenosti sa v odbornej literatúre dodnes vedú spory, potrebám sklárskej praxe plne vyhovuje. Na druhej strane treba konštatovať, že v jednotlivých konkrétnych prípadoch je jej platnosť obmedzená na určitý teplotný interval [12—14]. Empiricky možno Fulcherovu rovnicu odvodiť z predpokladu že arrheniovska aktivačná energia viskózneho toku je úmerná $T/(T-T_0)$ [17].

Goldstein [15, 16] uprednostňuje entropickú teóriu viskozity, hlavne preto, že voľnoobjemová teória nedokáže vysvetliť tlakovú závislosť transformačného intervalu T_g . Ako uzatvára Doremus [18] na komplexné riešenie tohto otvoreného problému budeme ešte istý čas čakať.

V rámci uvedeného prístupu sa štúdium závislosti viskozity od zloženia redukuje na určenie závislosti parametrov A , B , T_0 od zloženia. Hoci táto závislosť je zrejme jednoznačne podmienená štruktúrou, väzbovými a interakčnými charakteristikami študovaného systému, na jej analytické vyjadrenie neexistuje dodnes žiadny prakticky realizovateľný postup.

Z toho dôvodu sa koeficienty A , B , T_0 empiricky vyjadrujú zvyčajne ako lineárne funkcie obsahu jednotlivých oxidov [19—25]. V našom prípade sme na vyjadrenie tejto závislosti použili zmiešané polynómy v premenných určených hmotnostnými percentami jednotlivých oxidov. Za uvedených predpokladov možno viskozitu študovanej sústavy vyjadriť v tvare

$$\log \eta(T, \mathbf{c}) = A(\mathbf{a}, \mathbf{c}) + \frac{B(\mathbf{b}, \mathbf{c})}{T - T_0(\mathbf{t}, \mathbf{c})}, \quad (2)$$

kde vektor koncentrácií \mathbf{c} predstavuje zastúpenie jednotlivých oxidov v hmotnostných percentách a vektory \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{t} pozostávajú z konštánt potrebných na vyjadrenie závislosti koeficientov A , B , T_0 od zloženia. Napr. v päťzložkovej sústave pre polynomicke vyjadrenie koeficientov A , B , T_0 platí:

$$A(\bar{a}, \bar{c}) = \sum_r^{N_A} a_r \cdot (c_1)^{i_r} \cdot (c_2)^{j_r} \cdot (c_3)^{k_r} \cdot (c_4)^{l_r}, \quad (3)$$

$$B(\bar{b}, \bar{c}) = \sum_r^{N_B} b_r \cdot (c_1)^{i_r} \cdot (c_2)^{j_r} \cdot (c_3)^{k_r} \cdot (c_4)^{l_r}, \quad (4)$$

$$T_0(\bar{t}, \bar{c}) = \sum_r^{N_T} t_r \cdot (c_1)^{i_r} \cdot (c_2)^{j_r} \cdot (c_3)^{k_r} \cdot (c_4)^{l_r}, \quad (5)$$

kde i_r , j_r , k_r , l_r sú exponenty koncentrácií jednotlivých zložiek v r -tom člene polynomickeho rozvoja a N_A , N_B , N_T sú počty členov rozvojev (3)—(5). Koncentrácia piateho oxidu c_5 v rovnicach nevystupuje, pretože je lineárne závislou premennou:

$$c_5 = 100 - c_1 - c_2 - c_3 - c_4. \quad (6)$$

Určenie koeficientov a_r , b_r , t_r možno na základe série meraní viskozít $\eta_{i,j}^{\text{exp}}$ pri teplotách $T_{i,j}$ a zloženiach \bar{c}_i riešiť metódou najmenších štvorcov minimalizáciou účelovej funkcie

$$U(\bar{a}, \bar{b}, \bar{t}) = \sum_{i=1}^{N_z} \sum_{j=1}^{N_i} \left[A(\bar{a}, \bar{c}_i) + \frac{B(\bar{b}, \bar{c}_i)}{T_{i,j} - T_0(\bar{t}, \bar{c}_i)} - \log \eta_{i,j}^{\text{exp}} \right]^2 = \min., \quad (7)$$

kde N_z je počet skúmaných zložení a N_i je počet teplôt, pre ktoré sa v i -tom zložení merala viskozita.

Vzhľadom k tomu, že logaritmus viskozity je pri bežne používaných experimentálnych metódach stanovovaný s prakticky konštantným rozptylom, možno v tomto prípade použiť metódu najmenších štvorcov bez váhových koeficientov.

Uvedená nelineárna regresná úloha sa rieši bežne používanými algoritmi, v našom prípade alternatívne Fletcherovou—Powellovou [26] a Marquardtovou [27] metódou. Tento formálne a metodicky veľmi jednoduchý postup je spojený s radom praktických problémov. Pri vyšetrovaní viaczložkového (t. j. viac ako dvojjložkového) systému treba zvyčajne iteračne vypresňovať viac ako 10 neznámych parametrov v súbore viac ako 100 experimentálnych bodov. Okrem zvýšenej časovej náročnosti vedie táto úloha aj k mimoriadnym požiadavkám na pamäťovú kapacitu počítača. Vo všeobecnosti možno konštatovať, že daná úloha vyžaduje prechod od stolných programovateľných kalkulátorov k výkonnejším počítačom.

Ako výhodnejší sa na prvý pohľad javí alternatívny prístup spočívajúci v postupnom vyhodnocovaní kriviek teplotnej závislosti viskozity pre jednotlivé zloženia a následnej aplikácii lineárnej regresnej analýzy pre závislosť parametrov A , B , T_0 od zloženia. Silné lineárne väzby medzi parametrami Fulcherovej rovnice vyhodnocovanými z jednej viskozitnej krivky (korelačné koeficienty sú často väčšie ako 0,99) spôsobujú značnú neurčitost individuálnych hodnôt A , B , T_0 , čím sa tento na prvý pohľad výhodnejší postup stáva prakticky nepoužiteľným.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Model skloviny EUTAL se v predkladanej práci realizoval v podobe 41 skiel sústavy $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, ktorá reprezentuje uvedenú sklovinu v hlavných zložkách. Zvolený model sa od komerčného skla líši absenciou minoritných zložiek. Zloženia jednotlivých skiel sa odvodili od zloženia skloviny EUTAL (vzorka č. 1) párovými zmenami obsahov oxidov o ± 2 a ± 4 hmotnostné percentá. Zloženia skiel v hmotnostných percentách oxidov sú uvedené v tab. I. Vzorky sa pripravili tavením v Pt kelímkoch z čistých chemikálií a piesku SUK [30]. Homogenizácia sa vykonala viacnásobným pretavením zo sklenej drte. Zloženia uvedené v tab. I sa získali aritmetickým spriemerovaním výsledkov chemických analýz podľa príslušných ČSN vykonaných v laboratóriách n. p. Skloplast Trnava a paralelných analýz na spektrálnom kvantometri ARL 33000 vo VVÚS Trenčín po peroxidickom rozklade. Výsledky analýz oboch laboratórií sa pritom zhodovali v rámci tolerancie prípustnej podľa ČSN. Obsahy minoritných zložiek sa nestanovovali. Teplotná závislosť viskozity sklovín sa merala na rotačnom viskozimetri RHEOTEST II, upravenom pre vysokoteplotné merania spôsobom opísaným v práci [28]. Z charakteru použitej metódy a z vykonaných numerických testov vyplynulo, že logaritmické hodnoty viskozity vyjadrenej v $\text{dPa} \cdot \text{s}$ sa merali so zhruba konštantným rozptylom zodpovedajúcim smerodajnej odchýlke $\pm 0,05$. Pre každú vzorku sa zmeralo v priemere 14 viskozitných hodnôt teplotne zhruba rovnomerne rozložených v rozsahu $10^2\text{—}10^8 \text{dPa} \cdot \text{s}$. Body s anomálnym chovaním spôsobeným kryštalizáciou sa v regresnej analýze nevažovali.

Výpočty regresných koeficientov sa vykonali na počítači EC 1040. Potrebné programové vybavenie sa vypracovalo v jazyku FORTRAN modifikáciou Bardovho [29] programového systému.

Tabuľka I

Zloženie skiel modelu skloviny Eutal v hmotnostných %

Vzorka	% CaO	% MgO	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% B ₂ O ₃
1	18,72	3,85	14,88	53,82	7,93
2	19,10	3,90	15,20	49,50	12,30
3	18,64	3,87	14,01	51,97	10,25
4	18,66	3,81	14,97	55,78	6,16
5	18,66	3,87	14,97	57,21	4,29
6	18,67	3,84	18,90	49,78	8,06
7	18,57	3,93	16,77	52,04	7,94
8	18,65	3,97	13,05	55,34	8,01
9	18,71	3,89	11,08	57,85	8,08
10	19,01	3,84	11,13	53,69	11,60
11	18,85	3,92	12,99	53,71	10,04
12	19,00	3,90	17,10	55,80	4,18
13	18,68	3,85	18,85	53,54	4,15
14	18,50	0,00	18,87	53,58	8,18
15	18,41	1,90	16,95	53,48	8,30
16	18,77	5,81	12,93	53,46	8,28
17	18,43	7,91	11,10	53,52	8,18
18	18,34	0,00	15,10	53,63	11,97
19	18,52	2,14	15,07	53,54	10,21
20	18,65	6,05	14,98	53,72	6,22
21	19,21	7,68	14,91	53,61	4,12
22	15,14	7,79	14,96	53,36	8,00
23	16,94	5,91	15,01	53,47	8,18
24	20,61	2,15	14,99	53,44	8,24
25	22,42	0,00	15,06	53,49	8,14
26	14,82	4,00	14,79	53,92	11,84
27	16,75	4,00	14,90	53,51	9,89
28	20,64	4,13	15,04	53,65	6,15
29	18,32	3,66	14,02	58,56	5,44
30	22,66	3,99	14,86	53,42	4,22
31	16,74	3,95	16,94	53,64	8,04
32	14,66	4,01	18,98	53,47	8,02
33	22,56	4,04	11,03	53,29	8,16
34	22,68	4,15	15,11	49,79	7,89
35	20,67	4,04	15,07	51,90	7,77
36	16,74	4,05	15,09	55,27	7,89
37	15,20	4,20	14,80	57,00	8,10
38	19,11	7,95	14,97	49,41	8,10
39	18,77	6,15	14,98	51,64	8,07
40	18,57	2,15	14,98	55,46	8,07
41	18,55	0,00	15,09	57,45	8,01

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre 41 uvedených vzoriek sa meraním viskozitných kriviek získalo celkove 570 dvojíc experimentálnych hodnôt $T_{i,j} - \log \eta_{i,j}^{\text{exp}}$. Získaná diskretná závislosť viskozity od teploty a zloženia sa opísala pomocou dvoch rozdielnych modelov, ktoré sa líšili vo vyjadrení aproximačných polynómov (3)–(5) koeficientov A , B , T_0 Fulcherovej rovnice. Prvý z modelov možno charakterizovať nasledujúcimi vzťahmi

$$i, j, k, l = 0 \cup 1 \cap i + j + k + l \leq 1, \quad (8)$$

čiže ide o lineárne aditívne vyjadrenie bez zmiešaných interakčných členov. V prípade druhého modelu charakterizovaného v Booleovskej notácii vzťahom

$$i, j, k, l = 0 \cup 1 \cup 2 \cap i + j + k + l \leq 2 \quad (9)$$

ide o kvadratický polynóm s interakčnými členmi druhého stupňa. Dáta spracované podľa modelu č. 1 poskytli reziduálnu sumu štvorcov odchýliek $U = 11,988$ zodpovedajúcu smerodajnej odchýlke aproximácie logaritmického vyjadrenia viskozity v jednotkách dPa . s 0,15. Pritom sa 570 bodov zo 41 viskozitných kriviek opisalo pomocou 15 konštánt. Jednotlivé exponenty sú spolu s vypočítanými koeficientami uvedené v tabuľke II.

Tabuľka II

Exponenty a regresné koeficienty lineárneho modelu

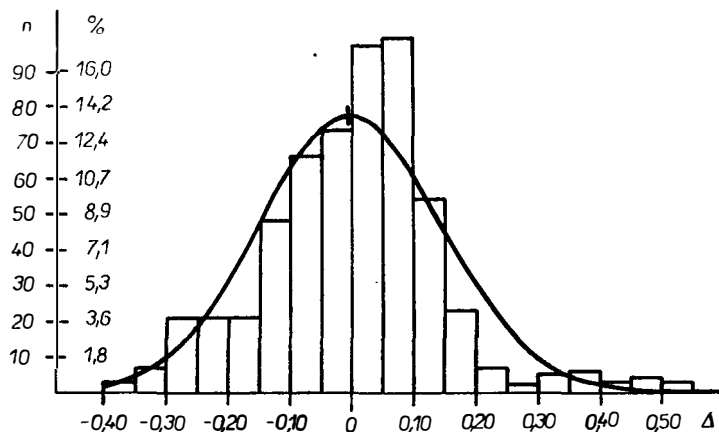
r	i_r	j_r	k_r	l_r	a_r	b_r	t_r
1	0	0	0	0	-9,348	15 091,30	73,962
2	1	0	0	0	0,263	-394,09	24,759
3	0	1	0	0	0,072	-194,46	11,108
4	0	0	1	0	0,007	-27,96	1,604
5	0	0	0	1	0,201	-304,17	14,486

V tabuľke III sú pre jednotlivé sklá uvedené hodnoty A, B, T_0 , vypočítané z regresných polynómov prezentovaných v tabuľke I. Súčasne sa pre každé sklo uvádza počet bodov experimentálnej viskozitnej krivky spolu s hodnotami smerodajnej odchýlky a strednej relatívnej odchýlky aproximácie príslušnej viskozitnej krivky Fulcherovou rovnicou. Na obrázku 1 je zobrazený histogram rozdelenia odchýlok logaritmov vypočítaných a nameraných viskozít. V obrázku je tiež vyneseny najlepší odhad gaussovskej krivky hustoty rozdelenia pravdepodobnosti. Z grafického zobrazenia, takisto ako z úhrnných štatistických charakteristík uvedených v tab. IV vyplýva, že rozdelenie odchýlok má približne normálny charakter. Hodnoty šikmosti 0,355 a špicatosti 4,372 sú o niečo vyššie ako teoretické hodnoty pre normálne rozdelenie pravdepodobnosti. Adekvátnosť regresného modelu sme posudzovali aj pomocou Fischerovej F štatistiky definovanej podielom rozptylu experimentálnych hodnôt a reziduálneho rozptylu a Studentovým párovým t -testom pre porovnanie stredných hodnôt [32]. Uvedené kritériá možno použiť nielen na posúdenie štatistickej významnosti, na ktorú v technických úlohách uvedeného typu spravidla poukazujú, ale najmä na vzájomné porovnanie rôznych regresných modelov, najmä na posúdenie prínosu získaného zavedením komplikovanejšieho regresného modelu. Vysoká, štatisticky významná hodnota Fischerovej F štatistiky a nízka, podkritická hodnota Studentovej párovej štatistiky svedčia o štatisticky významnom preložení. Uvedené charakteristiky opisujú navrhnutú aproximáciu sumárne pre množinu všetkých 570 experimentálnych bodov. Z porovnaní smerodajných odchýliek aproximácie vyčíslených pre jednotlivé krivky (tab. III) vidno, že v niektorých prípadoch (napr. vzorky č. 32, 29, 30, 34) je smerodajná odchýlka príliš veľká a navrhnutú aproximáciu preto nemožno použiť pre sklo ľubovoľného zloženia v študovanej oblasti.

Tabulka III

Koefficienty Fulcherovej rovnice a charakteristiky preloženia experimentálnych viskozitných kriviek lineárneho modelu

Vzorka	Bodov	A	B [K]	T ₀ [K]	Smer. odch.	Str. rel. odch. [%]
1	16	-2,439	4146	719	0,102	1,7
2	16	-1,616	2907	777	0,087	1,2
3	14	-1,946	3451	753	0,155	2,0
4	7	-2,816	4710	692	0,055	1,3
5	11	-3,119	5207	671	0,085	1,6
6	11	-2,528	4166	716	0,067	1,4
7	15	-2,521	4207	714	0,169	2,3
8	15	-2,371	4097	723	0,102	2,0
9	8	-2,372	4107	720	0,073	1,4
10	9	-1,593	2943	777	0,084	1,7
11	16	-1,996	3482	749	0,121	1,0
12	13	-3,215	5205	668	0,152	2,3
13	13	-3,239	5280	666	0,227	3,0
14	13	-2,798	4919	672	0,175	3,6
15	12	-2,614	4535	695	0,037	0,8
16	14	-2,187	3641	747	0,079	1,4
17	14	-2,096	3381	763	0,073	1,5
18	14	-2,027	3843	722	0,082	1,5
19	15	-2,217	3916	723	0,130	1,4
20	17	-2,683	4292	714	0,135	2,6
21	14	-2,807	4361	719	0,153	3,0
22	14	-3,109	4804	674	0,113	2,4
23	14	-2,761	4418	698	0,109	2,2
24	13	-2,029	3651	749	0,063	1,4
25	15	-1,680	3341	772	0,184	3,7
26	16	-2,739	4546	674	0,134	2,9
27	14	-2,562	4317	699	0,128	1,8
28	14	-2,302	3886	742	0,146	3,0
29	14	-3,104	5132	667	0,333	7,8
30	15	-2,083	3627	769	0,253	5,8
31	14	-2,995	4909	670	0,153	2,6
32	15	-3,571	5730	619	0,429	8,8
33	16	-1,266	2476	823	0,149	1,8
34	14	-1,437	2567	816	0,248	4,8
35	14	-1,977	3406	765	0,067	1,3
36	14	-2,942	4894	673	0,138	2,6
37	16	-3,471	5651	623	0,239	5,3
38	16	-2,067	3193	772	0,090	2,2
39	16	-2,294	3686	743	0,140	2,6
40	14	-2,575	4492	698	0,183	2,4
41	15	-2,725	4916	675	0,113	2,2



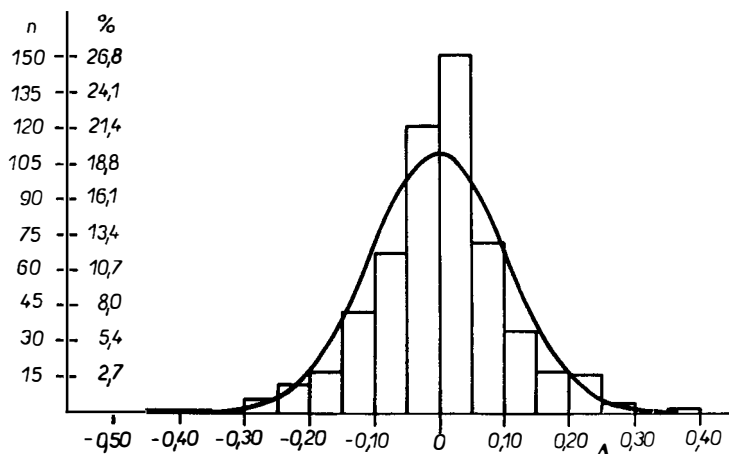
Obr. 1. Histogram rozdelenia početností n odchýlok Δ nameraných a vypočítaných logaritmov viskozít pre lineárny model.

Tabuľka IV

Štatistické charakteristiky regresnej funkcie závislosti logaritmu viskozity od zloženia a teploty pre lineárny model

Charakteristiky distribúcie odchýlok	
Stredná hodnota	-0,006
Rozptyl	$2,17 \cdot 10^{-2}$
Šikmosť	0,36
Špicatosť	4,4
Porovnanie súborov vypočítaných a nameraných hodnôt	
Korelačný koeficient	0,998
Minimum účelovej funkcie	11,99
Smerodajná odch. aproximácie	0,15
Stredná relatívna odchýlka	2,7 %
Studentova párová t -štatistika	-0,57
Fischerova F -štatistika	196

Výsledky získané pre kvadratický model sú analogickým spôsobom prezentované na obr. 2 a v tabuľkách V až VII. V tomto prípade sa získalo minimum účelovej funkcie $U = 6,022$ zodpovedajúce smerodajnej odchýlke aproximácie logaritmického vyjadrenia viskozity v jednotkách dPa . s 0,11. Prakticky nulová hodnota šikmosti korešponduje s teoretickou hodnotou pre normálne rozdelenie pravdepodobnosti, zatiaľ čo hodnota špicatosti je o niečo vyššia. V porovnaní s lineárnym modelom výrazne stúpla Fischerova F štatistika, poklesla Studentova párová t štatistika



Obr. 2. Histogram rozdelenia početností n odchýlok Δ nameraných a vypočítaných logaritmov viskozít pre kvadratický model.

Tabuľka V

Exponenty a regresné koeficienty kvadratického modelu

r	i_r	j_r	k_r	l_r	a_r	b_r	t_r
1	0	0	0	0	-5,758 9	17 769,180	-1 133,396
2	1	0	0	0	-0,500 5	-433,927	100,467
3	2	0	0	0	-0,004 8	24,923	-3,048
4	0	1	0	0	0,653 5	-1 491,070	168,019
5	1	1	0	0	0,008 3	20,639	-3,695
6	0	2	0	0	-0,012 1	22,013	-2,165
7	0	0	1	0	0,283 2	-195,187	10,338
8	1	0	1	0	0,050 0	-45,525	2,909
9	0	1	1	0	-0,045 1	46,034	-3,629
10	0	0	2	0	-0,023 0	17,096	-0,595
11	0	0	0	1	1,172 8	-973,488	114,784
12	1	0	0	1	0,002 4	-16,030	-0,200
13	0	1	0	1	-0,004 9	16,996	-2,722
14	0	0	1	1	-0,052 1	50,808	-4,537
15	0	0	0	2	-0,029 7	28,205	-2,394

a korelačný koeficient sa zvýšil na 0,999. Z hodnôt smerodajných odchýlok aproximácie vyčíslených pre jednotlivé viskozitné krivky možno usudzovať, že navrhnutá kvadratická aproximácia bude vyhovovať pre ľubovoľné zloženie skla v študovanej oblasti. Preto sme sa v ďalšom zamerali iba na kvadratický model. Oprávnenosť navrhnutého postupu nelineárnej regresnej analýzy, spočívajúceho v súčasnom spracovávaní všetkých experimentálnych hodnôt (t. j. viskozitných kriviek pre všetky vzorky) možno demonštrovať porovnaním s výsledkami získanými klasickým postupom, kedy sa najprv vyhodnotia koeficienty A , B , T_0 pre jednotlivé viskozitné krivky a v ďalšom kroku sa lineárnou regresnou analýzou určuje ich

závislosť od zloženia. V prípade regresného spracovania viskozitných kriviek Fulcherovou rovnicou sme medzi dvojicami koeficientov $A-B$ a $B-T_0$ získavali korelačné koeficienty väčšie ako 0,99. Pri sumárnom spracovaní sme pre kvadratický model získali korelačný koeficient medzi koeficientami A a B 0,92 a medzi koeficientami B a T_0 0,94. Je známe [29], že vysoké korelácie medzi parametrami regresného modelu znemožňujú určenie ich individuálnych hodnôt. Táto skutočnosť sa prejavila pri zisťovaní závislosti koeficientov A , B a T_0 od zloženia. Ak sme pre tieto koeficienty použili kvadratickú aproximáciu (9), získali sme prelo-

Tabuľka VI

Koeficienty Fulcherovej rovnice a charakteristiky preloženia experimentálnych viskozitných kriviek kvadratického modelu

Vzorka	Bodov	A	B [K]	T_0 [K]	Smer. odch.	Str. rel. odch. [%]
1	16	-2,305	3 956	732	0,103	1,2
2	16	-1,846	3 034	771	0,095	1,9
3	14	-1,940	3 399	760	0,134	1,5
4	7	-2,555	4 337	715	0,043	1,0
5	11	-2,759	5 631	706	0,181	4,0
6	11	-2,550	4 058	729	0,041	0,7
7	15	-2,419	4 028	728	0,169	1,7
8	15	-2,226	3 887	738	0,086	1,5
9	8	-2,304	3 936	737	0,064	1,7
10	9	-1,653	2 937	795	0,019	0,4
11	16	-1,989	3 445	758	0,083	1,0
12	13	-2,740	4 558	716	0,060	0,9
13	13	-2,719	4 543	731	0,090	1,4
14	13	-1,950	3 928	745	0,035	0,4
15	12	-2,266	4 095	725	0,026	0,6
16	14	-1,992	3 409	766	0,058	1,1
17	14	-1,368	2 585	828	0,099	1,9
18	14	-1,642	3 298	765	0,076	1,2
19	15	-2,064	3 700	739	0,139	1,7
20	17	-2,426	3 913	742	0,106	1,9
21	14	-2,318	3 657	772	0,102	1,4
22	14	-2,227	3 690	753	0,074	1,6
23	14	-2,361	3 923	731	0,094	2,1
24	13	-2,071	3 632	754	0,064	1,1
25	15	-1,627	3 140	796	0,126	2,0
26	16	-1,818	3 820	712	0,112	2,4
27	14	-2,155	3 908	724	0,131	1,9
28	14	-2,255	3 855	743	0,152	3,1
29	14	-2,822	4 669	692	0,234	5,5
30	15	-1,909	3 663	759	0,132	2,8
31	14	-2,682	4 472	694	0,212	3,7
32	15	-3,290	5 190	638	0,162	3,4
33	16	-2,116	3 270	762	0,124	3,2
34	14	-1,884	3 114	781	0,040	1,1
35	14	-2,127	3 566	756	0,098	1,9
36	14	-2,488	4 338	708	0,140	2,1
37	16	-2,663	4 750	676	0,116	2,5
38	16	-2,139	3 371	753	0,074	1,7
39	16	-2,259	3 647	745	0,120	2,3
40	14	-2,340	4 212	714	0,155	1,9
41	15	-2,324	4 527	690	0,055	1,1

ženie experimentálnych bodov s hodnotou účelovej funkcie 9,14 zodpovedajúcou smerodajnej odchýlke aproximácie logaritmu viskozity 0,13 a s relatívne vysokou hodnotou šikmosti distribúcie odchýlok 0,73. Z celkového počtu 41 viskozitných kriviek bolo však 7 aproximovaných so smerodajnou odchýlkou väčšou ako 0,2; maximálna smerodajná odchýlka 0,33 sa zistila pre vzorku č. 28. Klasický postup teda neposkytol výsledky, ktoré by umožňovali štatisticky spoľahlivo opísať závislosť viskozity od teploty pre ľubovoľné sklo zo študovanej oblasti.

Tabuľka VII

Štatistické charakteristiky regresnej funkcie závislosti logaritmu viskozity od zloženia a teploty pre kvadratický model

Charakteristiky distribúcie odchýlok	
Stredná hodnota	-0,002
Rozptyl	$1,15 \cdot 10^{-2}$
Šikmosť	-0,09
Špicatosť	4,0
Porovnanie súborov vypočítaných a nameraných hodnôt	
Korelačný koeficient	0,999
Minimum účelovej funkcie	6,02
Smerodajná odch. aproximácie	0,11
Stredná relatívna odchýlka	1,9 %
Studentova párová <i>t</i> -štatistika	-0,16
Fischerova <i>F</i> -štatistika	367

Navrhnutý explicitný analytický opis funkčnej závislosti viskozity od zloženia a teploty možno použiť v programoch na výpočet optimálneho zloženia sklárskeho kmeňa. Okrem toho možno vyšetrením priebehu uvedenej funkčnej závislosti získať aj informácie, ktoré možno konfrontovať s predstavami o štruktúre študovanej skloviny. Pre publikované typické zloženie skla EUTAL [33] získame pre viskozitu $10^{3,3}$ dPa . s, charakteristickú pre sklovinu v automatickom dávkovači, teplotu 1412 K. Pre aktivačnú energiu viskózneho toku vyčíslenú z parciálnej derivácie logaritmu viskozity podľa reciprokej absolútnej teploty získame hodnotu 323 kJ . mol⁻¹ (77 kcal . mol⁻¹). Parciálne derivácie logaritmu viskozity podľa jednotlivých koncentrácií c_i , $i = 1, 2, 3, 4$ udávajú zmenu logaritmu viskozity spôsobenú náhradou jedného hmotnostného percenta oxidu kremičitého *i*-tým oxidom. Pre oxid vápenatý a oxid horečnatý, ktoré vystupujú ako modifikátory, získame záporné hodnoty -0,32 a -0,17. Pre oxid hlinitý a oxid boritý sa získali malé kladné hodnoty 0,071 a 0,017, ktoré svedčia ich sieťotvornosti zrovnateľnej so sieťotvornosťou oxidu kremičitého. Detailnejší rozbor štruktúrnych aspektov bude vo fyzikálne prijateľnejších súradniciach mólových zlomkov náplňou ďalšieho štúdia.

Литература

- [1] Huff N. T., Call, A. D.: J. Am. Ceram. Soc. 56, 55 (1973).
- [2] Kiessling B., Dressel, H.: Silikottechnik 30, 210 (1979).
- [3] Firalti A. C., Mallinckrodt, H., Widjojo, H.: Keramische Z. 32, 728 (1980).
- [4] Westerlung T., Hatakka L., Karlsson, K. H.: J. Am. Ceram. Soc. 66, 574 (1983).
- [5] Ziembra B., Olkuskni M., Ziembra W., Kowalska, E., Manczak, K.: Szklo; Ceramika 24, 127 (1983).
- [6] Salvagno L., Gobita M.: Rivista delta Staz. Sper. Vetro No3 123 (1984).
- [7] Chick L. A., Piepel, G. F.: J. Am. Ceram. Soc. 67, 763 (1984).
- [8] Volf M. B.: Sklo ve výpočtech, SNTL, Praha 1984.
- [9] Fulcher G. S.: J. Am. Ceram. Soc. 8, 339 (1925).
- [10] Vogel H.: Phys. Z. 22, 645 (1921).
- [11] Tamman G., Hesse W.: Z. Anor. Algem. Chem. 156, 245 (1926).
- [12] Volf M. B.: Sklár a keramik 32, 333 (1982).
- [13] Šašek L.: Sborník VŠCHT Praha L4, 49 (1973).
- [14] Scholze H.: Glass, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1977.
- [15] Goldstein M.: J. Chem. Phys. 39, 3 369 (1963), 43, 1952 (1965).
- [16] Goldstein M.: J. Chem. Phys. 51, 3 728 (1968).
- [17] Šašek L.: Laboratorní metody v oboru silikátů, SNTL, Praha 1981.
- [18] Doremus R. H.: Glass Science, John Wiley & Sons, Inc. 1973.
- [19] Lakatos T., Johansson, L. G., Simmingsköld, B.: Glass Technology 13, 88 (1972).
- [20] Lakatos T., Simmingsköld B.: Glassteknisk Tidskrift 27, 77 (1972).
- [21] Lakatos T., Johansson L. G., Simmingsköld B.: Glassteknisk Tidskrift 27, 25 (1972).
- [22] Lyon K. C.: J. of Research of the NBS — A. Physics and Chemistry 78A, 497 (1974).
- [23] Herbert J., Prod'homme M., Derobert M.: Verres et refr. č. 2 219 (1976).
- [24] Lakatos T., Johansson L. G., Simmingsköld B.: Glassteknisk Tidskrift 33, 55 (1978).
- [25] Lakatos T., Johansson L. G., Simmingsköld B.: Glassteknisk Tidskrift 34, 61 (1979).
- [26] Fletcher R., Powell M. J. D.: Comp. J. 6, 163 (1963).
- [27] Marquardt D. W.: J. Soc. Indust. Appl. Math. 11, 431 (1963).
- [28] Hamlík L.: Sklár a keramik 33, 180 (1983).
- [29] Bard Y.: Nonlinear Parameter Estimation and Programming. Program No. 360D — 13.6.003, Triangle Universities Comp. Center, Cambridge 1967.
- [30] Návrh podnikovej normy PNK 72 1260: Speciálne upravený křemen „SUK“.
- [31] Kafarov V. V.: Kybernetické metody v chemii a v chemickéj technológii. Bratislava, Alfa 1978.
- [32] Rektorys K.: Přehled užité matematiky, 4. vyd. Praha, SNTL 1981.
- [33] Škultéty Š.: Sklár a keramik 35, 303 (1985).

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ МОДЕЛИ СТЕКЛОМАССЫ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА

Марек Лишка, Ладислав Гамлик, Эдмунд Канцилерж

Общая лаборатория для фундаментального исследования стекла
Центра химического исследования САН
и Научно-исследовательского и проектного института стекла
91250 Тренчин

Стекломассу EUTAL моделировали системой пяти оксидов разного весового состава 53,7 % SiO₂, 18,9 % CaO, 4 % MgO, 8,1 % B₂O₃ и 14 % Al₂O₃. Экспериментальной основой служило 41 стекло, выведенных из приводимого состава парными изменениями содержания отдельных оксидов с 0±2 и ±4 весовыми процентами. Основой для описания температурной зависимости вязкости послужило уравнение Фулхера

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

где вектор \mathbf{c} определяет состав. Коэффициенты A , B , T_0 приводятся в виде смешанных полиномов % по весу CaO, MgO, Al₂O₃ и B₂O₃.

С помощью метода наименьших квадратов выражали квадратический полином с членами взаимодействия и полином, представляющий линейное выражение присоединения. На основании статистического рассмотрения установил, что квадратическая модель дает пригодное описание исследуемой зависимости.

Рис. 1. Гистограмма распределения n отклонений Δ , измеренных и рассчитанных логарифмов вязкостей для линейной модели.

Рис. 2. Гистограмма распределения n отклонений Δ , измеренных и рассчитанных логарифмов вязкостей для квадратической модели.

DEPENDENCE OF MODEL EUTAL GLASS MELT VISCOSITY ON TEMPERATURE AND COMPOSITION

Marek Liška, Ladislav Hamlík, Edmund Kanclíř

*Joint Laboratory for the Basic Research of Glass,
Centre of Chemical Research of the Slovak Academy of Sciences
and Research and Development Glass Research Institute, 912 50 Trenčín*

The EUTAL glass melt was modelled by a system of five oxides having the composition 53.7 SiO₂, 18.9 CaO, 4 MgO, 8.1 B₂O₃ and 14 Al₂O₃ (wt. %). The experimental base comprised 41 glasses derived from the given composition by pair changes in the content of the individual oxides by ± 2 wt. % and ± 4 wt. %. The temperature dependence of viscosity was basically described by Fulcher's equation

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

where vector \mathbf{c} determines the composition. The coefficients A , B , T_0 were expressed in the form of mixed polynomials of percent by weight for the contents of CaO, MgO, Al₂O₃ and B₂O₃.

The least squares method was used to find expressions for a quadratic polynomial with interaction terms, and for a polynomial representing linearly additive expressing. Statistical evaluation showed that the quadratic model provided a satisfactory description of the relationship in question.

Fig. 1. Histogram of frequency distribution n of deviations of measured and calculated viscosity logarithms for the linear model.

Fig. 2. Histogram of frequency distribution n of deviations of measured and calculated viscosity logarithms for the quadratic model.

INTERNATIONAL SEMINAR ON SOME ASPECTS OF ADMIXTURES AND INDUSTRIAL BY-PRODUCTS ON THE DURABILITY OF CONCRETE se konal ve dnech 28. a 29. dubna 1986 v Göteborgu. Pořadatelem byla Chalmers University of Technology, Division of Building Materials. Hlavním tématem semináře byly otázky odolnosti betonů připravených z různých typů cementů resp. směsných cementů. Pozornost byla věnována vlivu polymerů, přísady vápence a dalších minerálních přísad na korozní odolnost betonů. Zvláštní pozornost byla věnována vlivu přísady vysocejemného SiO₂ (úletu) na vlastnosti betonů. Presentovány byly také výsledky s betony z bezsádrovcových struskoalkalických cementů. Výsledky základního výzkumu byly doplněny i některými technologickými zkušenostmi, např. praktická doporučení pro užití průmyslových odpadů jako přísady do betonů ve světle korozní odolnosti betonů.

(Materiály přípravného výboru konference)

Škvára