SZILIKÁTÜVEGEK VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET FÜGGVÉNYÉNEK SZÁMÍTÁSA A HÁROMPONTOS ÉS KÉTPONTOS ELJÁRÁSSAL

KNAPP OSZKÁR

A MŰSZAKI TUDOMÁNYOK DOKTORA, C. FŐISKOLAI TANÁR

Számos kutató fáradozott annak a problémának a megoldásán, hogy a szilikátüvegek viszkozitásának és hőmérsékletének összefüggését matematikai képlettel fejezzék ki [1]. A kidolgozott képletek azonban nem jellemezték a viszkozitás-hőmérséklet függvényének teljes lefutását $\log \eta = 2$ és $\log \eta = 15$, azaz 500 C° és 1400 C° között és csak két, a lágyuláspont ($\log \eta = 7{,}65$) alatti és feletti zónára érvényesek.

Olyan képletet, amely a viszkozitás-hőmérséklet görbét minden viszkozitási és hőmérsékleti értékre kifejezi, csak akkor sikerült találni, amikor az általános érvényű Arrhenius-féle képletet egy harmadik állandóval egészítették ki. Ezt a képletet

$$\log \eta = A_1 + \frac{B_1}{C - t_0}$$

Vogel [2] folyadékok számára dolgozta ki. Szilikátüvegekre Fulcher [3] alkalmazta és azt érvényesnek találta. Miután a képlet három mérési érték ismeretét igényli, azt *hárompontos eljárás*nak nevezik.

A képlet A állandója az alkálikoncentrációval, B az aktiválási energiával függ össze. A t_0 állandó azonban fizikailag nem értelmezhető, csak egy meghatározott összetételű üveg esetében állandó, különböző összetételű üvegeknél 30 C° és kb. 600 C° között változik. A képlet alkalmazásával a mérési és a számítási értékek jól megegyeznek. Mérési pontoknak rendszerint a Dietzel és Brückner eljárásával meghatározott süllyedési pontot [4], a Littleton-féle műszerrel megállapított lágyulási pontot [5] és a Lillie eljárásával nyert hűtési pontot [6] választják. A képlet használatára azonban bármilyen más mérési érték is alkalmas, ha az a $\log \eta = 4$, $\log \eta = 7$ és $\log \eta = 13$ viszkozitási értékeket megközelíti.

A szilikátüvegek viszkozitása és hőmérséklete közötti összefüggés tanulmányozása alkalmával szerző azt találta [7], hogy a mérési értékek egy $\log \eta - 1/T^3$ diagramba behelyezve, — ha T az abszolút hőmérséklet —, a teljes hőmérsékleti zónában egy egyenes mentén helyezkednek el. A viszkozitás-hőmérséklet összefüggés tehát ily módon a

$$\log \eta = A_2 + \frac{B_2}{T^3}$$

képlettel fejezhető ki. A képlet alkalmazását, minthogy ahhoz csak kétmérés eredménye szükséges, *kétpontos eljárás*nak nevezik.

Rothe [8] úgy vélekedik, hogy ez a képlet, ha nem kívánunk nagy pontosságot, a viszkozitás-hőmérséklet függvényére tájékoztató adatokat szolgáltat.

Dietzel és Brückner [9] kijelenti, hogy a hárompontos eljárás a kétpontos eljárásnál lényegesen megbízhatóbb.

A jelen munka célja az, hogy a rendelkezésre álló adatok alapján megállapítható legyen, hogy a Vogel-féle, valamint a szerző által kidolgozott eljárással számított és a mért viszkozitási értékek között milyen eltérések vannak és hogy ezek alapján objektív következtetéseket vonjon le. Erre a célra Boow és Turner [10], Robinson és Peterson [11] és Meerlender [12] mérési adatai használhatók fel.

Ha különböző mérési adatokból indulunk ki a számításoknál, akkor az A_1, B_1 és t_0 állandók értékei különbözőek. A Vogel-féle képletet nem lehetett minden esetben három, adatból a süllyedési, lágyulási és hűtési pontok alapján számítani, mert e pontokat a különböző mérési sorozatok nem minden esetben adják meg. Ezért az összehasonlító számítások folyamán minden mérési sorozat legnagyobb, középső és legkisebb mérési értékét vettük tekintetbe. Ennek következtében azonban az eredeti közleményekben szereplő és az általam számított állandók értékei nem egyeznek meg. Az eltéréseket az I. táblázat adja meg, amelynek eredeti értékei Robinson és Peterson adataira vonatkoznak.

I. táblázat

A hárompontos képlet állandói különböző mérési adatok tekintetbevételével

Az üveg jele	A_1		B_1		t^0	
	az eredeti munkában	a szerző szerint	az eredeti munkában	a szerző szerint	az eredeti munkában	a szerző szerint
2	1,7870	1,664	4717	4525	215,7	225,1
37	1,5888	1,490	4525	4402	209,5	219,2
330	1,656	1,625	4257,5	4230	217,5	218,5
262	1,7889	1,910	4598,7	4798	239,9	224,0
164	1,6594	1,778	4314,8	4422	255,7	248,0
464	1,522	1,706	3934	4210	281,5	262,3

Nem tartjuk szükségesnek, hogy az összes számítási eredményeket, amelyeknek száma 761, e közleményben megadjuk. Példaként csak négy üvegre vonatkozó adatokat közlünk. A II. táblázat oly üveg adatait adja meg,

II. táblázat

A hárompontos eljárással számított üveg a legkisebb eltéréssel

t C°	log μ mérve	log μ számítva	log μ eltérés	Jegyzet
525	14,85	14,85	0	A_1 = 1,52
550	13,46	13,42	0,04	
580	12,03	12,01	0,02	B_1 = 4300
605	11,06	11,03	0,03	
635	10,04	10,02	0,02	t_0 = 262,3
670	9,04	9,03	0,01	
715	7,98	7,98	0	
765	7,03	7,03	0	2/63 üveg
915	5,04	5,05	0,01	
1000	4,30	4,31	0,01	mérte
1100	3,60	3,61	0,01	Meerlender
1210	3,01	3,02	0,01	
1250	2,82	2,83	0,01	
1300	2,60	2,63	0,03	
1400	2,26	2,26	0	

amelynél a hárompontos eljárást alkalmazva a legkisebb eltérés mutatkozik. A III. táblázat viszont oly üvegre vonatkozik, amelynél a hárompontos eljárás számítási eredményei a legnagyobb eltérést mutatják. A IV. táblázat oly üveg adatai, amelynél a kétpontos eljárással a legkisebb eltérést, az V. táblázat pedig oly üvegre vonatkozik, amelynél a kétpontos eljárással a legnagyobb eltérést kapjuk.

III. táblázat

A hárompontos eljárással számított üveg a legnagyobb eltéréssel

t C°	log η mérve	log η számítva	log η eltérés	Jegyzet
467	13,08	13,08	0	A_1 = 1,051
473	12,89	12,81	0,08	
479	12,67	12,53	0,14	B_1 = 4087
489	12,26	12,09	0,17	
492	12,20	11,97	0,23	t_0 = 178,0
498	12,16	11,73	0,43	
502	12,00	11,57	0,43	4. számú üveg
504	11,93	11,49	0,44	
517	11,42	11,01	0,41	mérte
520	11,38	10,90	0,48	Boow és Turner
553	10,19	9,85	0,34	
791	5,61	5,61	0	
884	4,76	4,74	0,02	
988	4,05	4,00	0,05	
1029	3,81	3,75	0,06	
1084	3,55	3,46	0,09	
1170	3,10	3,07	0,03	
1224	2,89	2,86	0,03	
1362	2,40	2,40	0	
1410	2,26	2,26	0	

IV. táblázat

A kétpontos eljárással számított üveg a legkisebb eltéréssel

t. C°	log η mérve	log η számítva	log η eltérés	Jegyzet
520	14,65	14,65	0	A_2 = 0,78
550	13,18	13,20	0,02	
600	11,11	11,18	0,07	B_2 = 6920.10^6
665	9,11	9,16	0,05	
720	7,82	7,85	0,03	4/63 üveg
765	7,00	6,97	0,03	
915	5,03	4,90	0,13	mérte
1220	2,98	2,86	0,12	Meerlender
1250	2,83	2,74	0,09	
1400	2,26	2,26		

V. táblázat

A kétpontos eljárással számított üveg a legnagyobb eltéréssel

t C°	log η mérve	log η számítva	log η eltérés	Jegyzet
467	13,08	13,08	0	A_2 = 1,247
473	12,89	12,83	0,06	
479	12,67	12,60	0,07	B_2 = 4807.10^6
489	12,26	12,11	0,15	
492	12,20	11,98	0,22	4. számú üveg
498	12,16	11,72	0,44	
502	12,00	11,57	0,43	mérte
504	11,93	11,50	0,43	Boow és Turner
517	11,42	11,00	0,42	
520	10,85	10,43	0,49	
553	10,19	9,78	0,41	
791	5,61	5,24	0,37	
884	4,76	4,35	0,41	
988	4,05	3,65	0,40	
1029	3,81	3,43	0,38	
1084	3,55	3,13	0,42	
1170	3,10	2,85	0,25	
1224	2,89	2,68	0,21	
1362	2,40	2,35	0,05	
1410	2,26	2,26	0	

Az összes számításoknál mutatkozó eltéréseket statisztikusan vettük tekintetbe. Minthogy a méréseket három különböző kutató végezte, elsősorban a mért és számított eredmények közötti eltéréseket külön állapítottuk meg. Feltételeztük ugyanis, hogy minél jobban közelítik meg a különböző kutatók mérési értékei a Vogel-féle képletet kifejező hiperbolát vagy a képletünket kifejező egyenest, annál pontosabbnak tekinthetők a mérések. Csak azután vizsgáltuk statisztikusan az összes eltéréseket a végső következtetés levonása céljából.

Boow és Turner 20 különféle összetételű üveg viszkozitását mérte. Méréseiknek száma 377. A mért és a kétféle egyenlettel számított viszkozitási értékek közötti eltérést a VI. táblázat tartalmazza. Az eredmények azt igazolják,

VI. táblázat

A mért és számítot tértékek százalékos megoszlása Boow *és* Turner *mérései alapján*

Eltérés log η	Százalékos megoszlás a hárompontos eljárás szerint	Százalékos megoszlás a kétpontos eljárás szerint
0,10-ig	81,5	45,7
0,20-ig	94,0	78,2
0,30-ig	97,6	93,6
0,40-ig	98,5	97,4
0,50-ig	100,0	100,0

hogy a hibahatár a legnagyobb eltérés mindkét képlet használatával azonos, éspedig log $\eta = 0{,}5$. A hárompontos eljárás azonban log $\eta = 0{,}10$ eltérésig jobb eredményeket szolgáltat, de log $\eta = 0{,}3$ eltérésig a kétféle eljárással kapott eltérések százalékosan közel azonosak.

Robinson és Peterson 17 üveggel 193 viszkozitás-mérést végzett. A mért és a kétféle számítási eljárással nyert értékek eltérését a VII. táblázat gyűjt

VII. táblázat

A mért és számított értékek százalékos megoszlása Robinson *és* Peterson *adatai szerint*

Eltérés log η	Százalékos megoszlás a hárompontos eljárás szerint	Százalékos megoszlás a kétpontos eljárás szerint
0,10-ig	90,2	48,8
0,20-ig	99,3	69,2
0,30-ig	100,0	98,2
0,40-ig	—	100,0

össze. Ebben az esetben az eredmények már kedvezőbbek, mert log $\eta = 0{,}4$ értéknél nagyobb eltérések már nem fordulnak elő. A hárompontos számítás azonban ebben az esetben is jobb eredményeket szolgáltat.

Meerlender 11 üveggel 191 mérést végzett. A mért és számított érték közötti eltéréseket a VIII. táblázatban látjuk. Meerlender méréseit véve tekintetbe a mért és számított eredmények közötti eltérések még kedvezőbbek és azok a log $\eta = 0{,}3$ értéket nem haladják túl és a kétféle számítások eredményei log $\eta = 0{,}2$ értékig közel azonosak.

VIII. táblázat

A mért és számított értékek százalékos megoszlása MEERLENDER *adatai szerint*

Eltérés $\log \eta$	Százalékos megoszlás a hárompontos eljárás szerint	Százalékos megoszlás a kétpontos eljárás szerint
0,10-ig	89,8	45,5
0,20-ig	98,1	83,5
0,30-ig	100,0	100,0

Ha a vizsgált 48 üveggel mért 761 adatot összességében vesszük tekintetbe, akkor a IX. táblázatban összegyűjtött eredményt kapjuk és az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

IX. táblázat

A mért és számított értékek százalékos megoszlása az összes tekintetbe vett adatok szerint

Eltérés $\log \eta$	Százalékos megoszlás a hárompontos eljárás szerint	Százalékos megoszlás a kétpontos eljárás szerint
0,10-ig	85,0	45,9
0,20-ig	96,0	78,7
0,30-ig	98,7	96,3
0,40-ig	99,2	98,7
0,50-ig	100,0	100,0

1. A mért és a kétféle képlettel számított értékek közötti legnagyobb eltérés azonos, éspedig $\log \eta = 0{,}5$.

2. A hárompontos eljárás $\log \eta = 0{,}1$ eltérésig nagyobb pontossággal bír.

3. A kétféle számítási eljárás $\log \eta = 0{,}3$ eltérésig közel azonos pontosságú.

Végeredményként leszögezhető, hogy abban az esetben, ha a számításnál $\log \eta = 0{,}1$ maximális eltérés kívánatos, a hárompontos eljárás 85%-os biztonsággal ad helyes értékeket. Ha azonban megelégszünk $\log \eta = 0{,}3$ maximális eltéréssel, akkor a kétpontos eljárás alkalmazható 96%-os biztonsággal. Ez utóbbinak az az előnye, hogy alkalmazásához csak két viszkozitási mérés szükséges és hogy a konstansok kiszámítása egyszerűbb és gyorsabb.

IRODALOM

1. LE CHATELIER: *J. Soc. Glass Techn.*, (1925) 612 — DE GUZMAN: *J. Antal. Soc. Esp. Fis Quim.*, 91913) 353 — ANDRADE: *Nature* (1930) 352 — DOUGLAS: J. Soc. *Glas Techn.* (1947) 47 — OHOTIN: *Steklo i Keram.* (1950) 6.
2. VOGEL H.: *Phys.* Z. (1921) 645.
3. FULCHER G. S.: *J. Amer. Ceram. Soc.* (1925) 339.
4. DIETZEL A. és BRÜCKNER H.: *Glastechn. Ber.* (1957) 73.
5. LITTLETON J. T.: *J. Soc. Glass Techn.* (1940) 176.
6. LILLIE H. R.: *J. Amer. Ceram. Soc.* (1954) 111.
7. KNAPP O.: *Glastechn. Ber.* (1958) 94.
8. ROTHE W.: *Informationsdienst Glastechn.* (1961) 1.
9. DIETZEL A. és BRÜCKNER R.: *Silikattechn.* (1966) 40.
10. BOOW J.és TURNER W. E. S.: *J. Soc. Glass Techn.* (1943) 207.
11. ROBINSON H. A. és PETERSON CH. A.: *J. Amer. Ceram. Soc.* (1944) 129.
12. EERLENDER G.: *Glastechn. Ber.* (1966) 1.