

VZŤAH INDEXU SVETELNÉHO LOMU K ZLOŽENIU A KRYŠTALIZÁCII HLINITOKREMIČITÝCH VLÁKIEN

ZDENEK HRABĚ, STANISLAV CHROMÝ*, VIKTOR JESENÁK
OTOKAR KORÁB

*Katedra chemickej technológie silikátov ČHTF, Jánska 1, 812 37 Bratislava
* Výzkumný ústav stavebných hmôt, Hněvkovského 65, 617 00 Brno*

Došlo 15. 12. 1982

Experimentálne výsledky stanovenia stredného indexu svetelného lomu súhlasiť s výpočtom pomocou Appenových faktorov a preukazujú vyhovujúcu lineárnu aditivitu príspevkov indexu lomu hlavných zložiek hlinitokremičitých vlákien pre oblasť zloženia 0 až 60 % mol. Al_2O_3 . Odvozujú sa regresné koeficienty závislosti n_D od zloženia sklovitých vlákien. Lineárna závislosť stredného indexu lomu od zloženia platí aj pre sklokeramický stav. Na základe stanovenia stredného indexu lomu temperovaných vlákien sa navrhuje spôsob určenia podielu mullitu po ich kryštalizácii.

ÚVOD

Použitie keramických vláknitých izolácií v priemysle umožňuje znižovať najmä energetické straty z vysokoteplotných výrobných agregátov a zvyšovať výrobnosť periodicky pracujúcich pecných jednotiek. Najviac sa používajú izolačné vrstvy z hlinitokremičitých vlákien. Pri ich ohreve nastáva postupná kryštalizácia pôvodne sklovitých vlákien. Fázové zmeny sú sprevádzané zmršťovaním vlákien, zmenou termomechanických vlastností a zvyšovaním hustoty a indexu lomu. V oblasti odporúčaných teplôt pre použitie hlinitokremičitých vlákien súvisí zmena fyzikálnych vlastností so stupňom ich kryštalizácie. Napr. [1] uvádza, že keramické vlákno možno použiť do teploty, pri ktorej obsah kryštalických fáz dosiahne max. 40 až 60 %. Dietrichs [2] navrhuje ako kritérium použiteľnosti vlákien teplotu, pri ktorej po 24 hodinovom výpale dosiahnú kryštály veľkosť zrovnateľnú s priemerom vlákna.

Rovnovážne pomery fáz hlinitokremičitých vlákien sú charakterizované sub-solidusovou časťou fázového diagramu $SiO_2 - Al_2O_3$, v ktorej sa popisuje oblasť metastabilného odmiesenia na vysokohlinité a vysokokremičité sklá. Väčšina autorov sa v podstate zhoduje na pomeroch zložiek, pri ktorých nastáva odmiesenie; zásadné rozdiely sú však pre údaje teploty, nad ktorou je systém homogénny. Pask a Risbud [3, 10] udávajú 1540 °C, Jantzen s Hermanom okolo 700 °C [4, 5], Takamori a Roy [6] spochybňujú existenciu odmiesenia. Všetci autori však zhodne poukazujú na existenciu veľmi jemnej, vzájomne prepojenej štruktúry náhle podchladených vzoriek v oblasti zloženia 50 až 15 % mol. Al_2O_3 . Veľkosť oblastí fluktuácie zloženia je na úrovni 5 až 10 nm [6, 7].

V koncentračnej oblasti zloženia najviac vyrábaných hlinitokremičitých vlákien (v ďalšom texte A—S vlákna) je oprávnený predpoklad, že kryštalizácia nastáva mechanizmom nukleácie a rastom kryštálov (vyše 50 % mol. Al_2O_3), alebo po predchádzajúcom odmiesení (50 až 15 % mol. Al_2O_3), resp. spinodálnom rozklade (10 až 30 % mol. Al_2O_3) [7]. Vo všetkých prípadoch vznikajú kryštalické fázy submikroskopických rozmerov, neidentifikovateľné RTG-fázovou analýzou. Až postupným rastom nad úroveň asi 10^{-2} μm možno preukázať prítomnosť kryštálov

na základe diskretných difrakčných maxím. Z uvedeného mechanizmu separácie fáz pri ohreve sklovitého vlákna vyplýva vznik veľmi jemných a v celom objeme vlákna homogénne rozdelených kryštalických fáz.

A—S vlákna sú v metastabilnom, RTG-amorfnom, stave. Zahrievaním relaxujú do sklokeramického stavu; zvyšuje sa podiel oktaedricky koordinovaného hliníka [8]. Ďalším zvyšovaním teploty a predlžovaním doby výpalu rastú kryštály mullitu. Nekryštalický podiel sa obohacuje o SiO_2 . V záverečnej etape vzniku mullitu mení sa zvyškové sklo na kubický cristobalit. Malé rozmery kryštálov cristobalitu v tuhom okolí zvyškového skla a mullitu dovoľujú predpokladať, že aj po ochladení sa zachová vysokoteplotná modifikácia. Táto modifikácia má index lomu blízky kremennému sklu ($n_S = 1,459$), zatiaľ čo stredný index lomu mullitu je značne vyšší ($n_M = 1,648 - 1,655$). V teplotnej oblasti eutektickej teploty sústavy A—S vzniká tavenina, mizne cristobalit a znižuje sa podiel mullitu [9].

Fázové zmeny v A—S vláknach sa väčšinou identifikujú RTG-difrakčnou analýzou [9, 19, 23]. Bežné je aj kvantitatívne difrakčné stanovenie obsahu kryštalických fáz [19]. Ďalšie metódy stanovenia, založené napr. na rozptyle svetla, lome svetla (index lomu), na zmenách hustoty alebo využívajúce zmenu elektrických vlastností (permitivity, stratového uhla) neboli doteraz v oblasti vlákien využité.

V tejto časti práce si autori vytýčili cieľ overiť predpoklad o aditívnosti príspevkov indexu lomu hlavných zložiek v oblasti zloženia hlinítokremičitých vlákien v sklovitom a kryštalickou stave a využili rýchlu metódu merania indexu lomu k stanoveniu obsahu mullitu v čiastočne vykryštalizovaných vláknach.

Všetky ďalej uvádzané hodnoty indexu lomu, n , sú stanovené, alebo vypočítané pro $\lambda_D = 589$ nm (Na-zdroj). Použité symboly: A — Al_2O_3 , S — SiO_2 , M (index) — mullit, M — rel. mólová hmotnosť, G a G' — sklo a zvyškové sklo, w — hmotnostný zlomok, x — mólový zlomok, xx — symbol pre kryštalický stav (index) a kombinácie symbolov, napr. n_{GM} označuje index lomu skla o zložení mullitu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ, VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výpočet indexu lomu na základe aditívnosti príspevkov zložiek skla SiO_2 — Al_2O_3

Index lomu zaraďuje Volf [11] do 2. skupiny vlastností skiel a pre tieto vlastnosti vyhovuje princíp aditívnosti príspevkov zložiek, vhodne vyjadrený Appenom [12]

$$n = \sum_i x_i k_i, \quad (1)$$

kde n je index lomu skla, k_i — stredná hodnota Appenovho faktora pre index lomu n zložky i , zastúpenej v skle mólovým zlomkom x_i . V súvislosti s rôznou koordináciou uvádzajú sa pre k_i hodnoty $k_S = 1,459$ až $1,475$, $k_A = 1,52$ a $1,70$ [11, 12, 13]. Spoľahlivosť výpočtu pre sklá, obsahujúce Al_2O_3 je obmedzovaná na oblasť zloženia, v ktorej $x_A \leq 0,2$ [11, 12]. Vzhľadom k skutočným hodnotám indexu lomu čistých zložiek sústavy A—S sa pre výpočet použili $k_S = 1,459$ a $k_A = 1,70$. Výpočtom pre sklo zloženia mullitu sa určil $n_{GM} = 1,603$, čo je v prijateľnej zhode s ďalej uvedenou experimentálnou hodnotou [14]. Za predpokladu aditívnosti indexu lomu zložiek sústavy A—S v oblasti zloženia $x_S = 1$ až $0,4$ potom platí vzťah:

$$n_G = k_S + (k_A - k_S)(1 - x_S), \quad (2a)$$

$$n_G = a_0 + a_1(1 - x_S). \quad (2b)$$

ktorého hodnoty a_0 , a_1 sú uvedené v tab. II-A.

Experimentálne údaje závislosti indexu lomu od zloženia A—S skla

Pre index lomu skla v sústave A—S publikovali údaje Thompson s Parmeem [15] a Aramaki s Royom [14]. Zatiaľ čo staršie údaje [15] sú iba pre oblasť 0 až 32 % hm. Al_2O_3 a sú nevhodne korelované s hmotnostným podielom zložiek, autori [14], pri správnej korelácii s mólovým zlomkom (veľmi blízkym parciálnym mólovým objemom zložiek), dosiahli lineárnu závislosť n od x_A v rozsahu zloženia x_A 0 až 0,6. Koefficienty regresného vzťahu, odvodeného z ich experimentov (tab. II-B) sú v dobrom súhlase s (tab. II-A) a súčasne s údajom Mac Dowella a Bealla [7] pre hlinítokremičité sklo s obsahom 15 % mol. Al_2O_3 .

Použitá metóda stanovenia indexu lomu

Stredný index lomu sa v ďalšom stanovoval metódou sumárneho efektu s teplotnou variáciou [16, 17]. Metóda bola vyvinutá pre vláknité materiály s priemernou vlákna v jednotkách mikrometrov. Predpokladá transparentný preparát. Transparentnosť resp. translucencia sklovitého A—S vlákna sa zachováva aj po kryštalizácii, pokiaľ kryštalické fázy majú rozmery menšie alebo porovnateľné s vlnovou dĺžkou použitého žiarenia — svetla. Pri kryštalizácii A—S vlákien je tento predpoklad splnený aj pri obsahu vyše 50 % kryštalických fáz, t.j. v etape rastu kryštálov mullitu a aj po vzniku menších podielov cristobalitu. Index lomu možno stanoviť priamo zo vzorky vlákna (postačuje asi 50 mg) alebo z vlákna rozotretého na analytickú jennosť. Kritériom pre určenie indexu lomu (n) je teplota imerznej kvapaliny, pri ktorej nastalo optické splynutie fáz pod mikroskopom. Objektívne sa indikuje ako maximum priepustnosti preparátu. V úzkej teplotnej oblasti možno zanedbať teplotnú zmenu n tuhých fáz v porovnaní s veľkou zmenou n imerzného prostredia. Presnosť stanovenia n pri použití mikroskopicko-pickej zostavy Varioindex SE je na úrovni $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ a správnosť lepšia ako $1 \cdot 10^{-3}$. Vlastné stanovenie netrvá viac ako 15 minút [17].

Index lomu sklovitých vlákien

A—S vlákna obsahujú popri hlavných zložkách SiO_2 a Al_2O_3 aj TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , B_2O_3 , Cr_2O_3 a príp. ďalšie znečisteniny zo surovín a z výrobných zariadení. Väčšina vyrábaných vlákien má obsah $(SiO_2 + Al_2O_3)$ vyššiu ako 98 % hmotn. Najnižší index lomu z uvedených zložiek má SiO_2 vo forme kremenného skla [11]. Príspevky indexu lomu minoritných zložiek možno zahrnúť do výpočtu podľa prác [18] alebo s využitím Appenových faktorov [12, 13].

V ďalšom bude korelovaný index lomu s mólovým zlomkom $(1 - x_S)$. V technickej čistej sústave zodpovedá jeho hodnota súčtu mólových zlomkov všetkých oxidov mimo SiO_2 . Väčšina minoritných zložiek, najmä Fe_2O_3 a TiO_2 sa zabudovávajú do štruktúry vznikajúceho mullitu [19], svojím príspevkom indexu lomu sa blížia Al_2O_3 a preto ich zahrnujeme do obsahu zložky Al_2O_3 .

Ak v uvedenej sústave sú parciálne mólové objemy hlavných zložiek nezávislé od zloženia, možno predpokladať v priebehu kryštalizácie aj linearitu n od $(1 - x_S)$. Predpokladaná závislosť bola overená na sérii vzoriek A—S vlákien, ktorých zloženie je v tab. I a výsledky experimentálneho stanovenia stredného indexu

lomu sú graficky znázornené na obr. 1 priamkou n_G . Experimentálne zistené koeficienty (tab. II-C) regresného vzťahu (2) sú v dobrej zhode s výpočtom podľa Appena. Korelačný koeficient r_{xy} pre celý súbor experimentálnych bodov je 0,998. Pomocou experimentálne zistených koeficientov je hodnota indexu lomu skla o zložení mullitu $1,599 \pm 0,005$, čo je v dobrej zhode s výsledkom Aramakiho 1,597 [14].

Tabuľka I

Chemické zloženie vzoriek hliníkokremičitých vlákien (na vyžihnaný stav)

Zložka	Obsah zložky (% hmotn.) ve vzorke						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO ₂	57,83	53,48	49,35	44,34	40,05	36,06	33,35
Al ₂ O ₃	41,06	45,06	47,86	53,95	58,27	62,29	62,46
Fe ₂ O ₃	0,10	0,65	1,55	1,32	0,68	0,89	3,58
CaO	0,52	0,16	0,28	0,15	0,24	0,12	0,20
MgO	0,02	0,05	0,12	0,04	0,06	0,03	0,07
TiO ₂	0,08	0,02	0,32	0,01	0,02	0,01	0,14
Na ₂ O	0,27	0,51	0,11	0,23	0,65	0,08	0,23
K ₂ O	0,05	0,03	0,22	0,04	st.	0,02	0,05
Cr · 10 ⁴	—	31	82	64	5	37	—
Zr · 10 ⁴	—	156	130	50	897	12	—
n_G	1,528	1,539	1,549	1,555	1,569	1,579	1,588
n_{xz}	1,558	1,571	1,580	1,596	1,609	1,629	1,633
* n_G	1,530	1,539	1,547	1,558	1,569	1,578	1,585
(1 — x_s)	0,2033	0,3402	0,3761	0,4249	0,4704	0,5084	0,5379

Pozn.: * n_G je hodnota stredného indexu lomu, vypočítaná z (1 — x_s) pomocou korelačného vzťahu (2)

Tabuľka II

Porovnanie hodnôt koeficientov rovnice (2b)

Zdroj pre odvodenie	Sklovitý stav			Vykryštalizované vlákna			Pre x_A
	a_0	a_1	r_{xy}	a_0	a_1	r_{xy}	
A. Výpočtom pomocou aditivity n	1,459	0,241	—	1,459	0,322	—	0 až 1
B. Z práce Aramakiho a Roya [13]	1,457	0,234	0,999	—	—	—	0 až 0,6
C. Z experimentov v tejto práci	1,459 $\pm 0,002$	0,234 $\pm 0,005$	0,998 —	1,459 $\pm 0,002$	0,325 $\pm 0,005$	0,999 —	0 až 0,6
D. Spracovaním experimentov [16, 19]	1,468 $\pm 0,002$	0,207 $\pm 0,008$	0,996 —	—	—	—	0,3 až 0,4
E. Z prác B + C	1,458 $\pm 0,002$	0,235 $\pm 0,004$	0,998	—	—	—	0 až 0,6

Pre porovnanie sa ďalej odvodili regresné koeficienty aj z výsledkov prác Chromého, Hložeka a Přidala [17, 20], ktorí pozorovali z vlákien typu Termovit a Rezistex závislosť indexu lomu na module vlákna, tj. na pomere hmotnostných zlomkov zložiek w_S/w_A v rozmedzí 50 až 59 % hmotn. SiO_2 (tab. II-D).

Index lomu kryštalizovaných vlákien

Teplotná závislosť fázového zloženia rôznych A—S vlákien bola predmetom veľkého počtu prác [9, 19, 21—23]. Na príklade (obr. 2) sú znázornené charakteristické zmeny fázového zloženia s teplotou, stanovené pre vzorku II s obsahom 54 % SiO_2 .

Po výpale na 1300 až 1500 °C (podľa druhu vlákna) dosahuje index lomu najvyššiu hodnotu, ktorá nasvedčuje na vznik maximálneho podielu mullitu. Pre ďalšiu časť práce sa pripravili vzorky vlákien s maximálnym obsahom mullitu temperovaním 4 až 6 hodín pri rôznych teplotách v uvedenej teplotnej oblasti. Vzorky príslušného vlákna, ktoré vykázali najvyšší stredný index lomu a súčasne najvyšší pomer integrálnej intenzity rtg-difrakcie mullitu k vnútornému štandardu (rutilu), sú ďalej označované ako celkom vykryštalizované vlákna.

Závislosť stredného indexu lomu celkom vykryštalizovaných vlákien (n_{xx}) od zloženia možno opäť interpretovať ako lineárnu (tab. II-C, obr. 1) s korelačným koeficientom 0,999. Z odvodenej závislosti vyplýva pre čistý cristobalit stredný index lomu 1,459 a pre mullit 1,654, ktorý je v dobrej zhode s prehľadom údajov n rôznych mullitov v práci Konopického [19].

Vzťah stredného indexu lomu a obsahu mullitu v čiastočne vykryštalizovanom skle

Zmeny indexu lomu (obr. 1 a 3) súvisia so zvýšením podielu mullitu pri temperovaní vlákien. Odvodené regresné vzťahy pre n sklovitých a celkom vykryštalizovaných vlákien sa využili k výpočtu hmotnostného podielu mullitu.

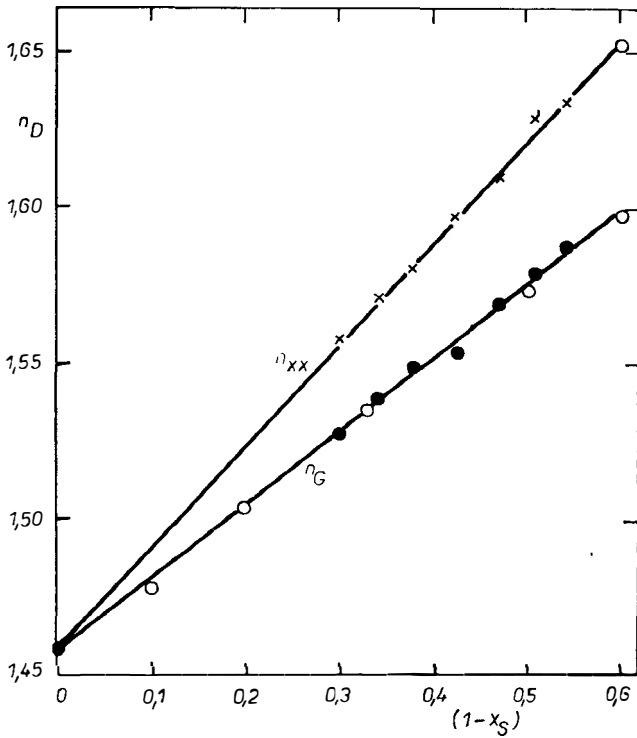
Výpočet podielu mullitu je založený na stanovení stredného indexu lomu čiastočne kryštalického — temperovaného — skla, n_T , a na aplikácii pákového pravidla. Odvodenie je znázornené na obr. 3. Z pôvodného skla (zloženia $x_S + x_A = 1$) s indexom lomu n_G vznikne temperovaním mullit, obsahujúci x_{AM} Al_2O_3 s indexom lomu n_M . Súčasne je prítomné zvyškové sklo, prípadne sklo s cristobalitom. Pri preukázanej platnosti aditivity indexu lomu zložiek pre sklovitý aj sklokeramický stav je zloženie zvyškového skla (resp. skla včítane cristobalitu) určené súradnicou x_{AG} , trojuholníka $n_M n_{GM} n_G$. Bod n_T rozdeľuje stranu trojuholníka na úsečky a a b . Ich pomer udáva podiel látkového množstva zložiek mullitu n_M a zvyškového skla n_G . Bod n_{GM} pre zloženie x_{AM} je určený hodnotou indexu lomu skla zloženia mullitu. Bod n_{xx} je stredný index lomu celkom vykryštalizovaného skla zloženia x_A . Hodnoty n_{GM} a n_M sú konštanty a pre použitý zdroj Na-svetla má ($n_M - n_{GM}$) hodnotu $5,46 \cdot 10^{-2}$.

Ak sústava A—S obsahuje menej prímies ako 2 % hmot., čo je charakteristické pre hlinitokremičité vlákna, nahradí sa bez väčšej chyby x_A hodnotou $(1 - x_S)$ (viď. 2.2.3).

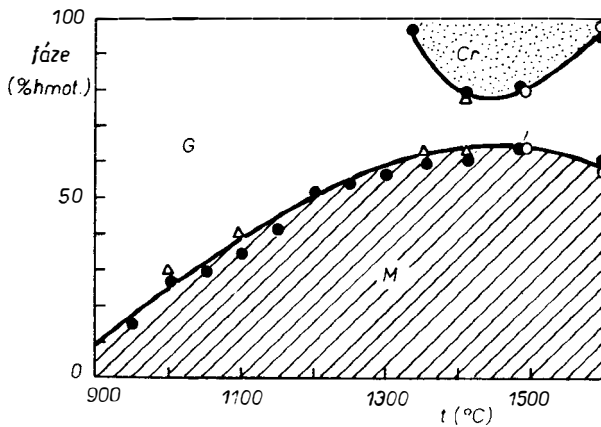
Vstupné údaje pre výpočet obsahu mullitu sú:

a) stredný index lomu temperovaného vlákna, n_T , a

b) index lomu, n_G , stanovený z pôvodného nekryštalického vlákna, alebo vypočítaný z údajov chemického zloženia vlákna pomocou odvodeného korelačného vzťahu (tab. 2-C).



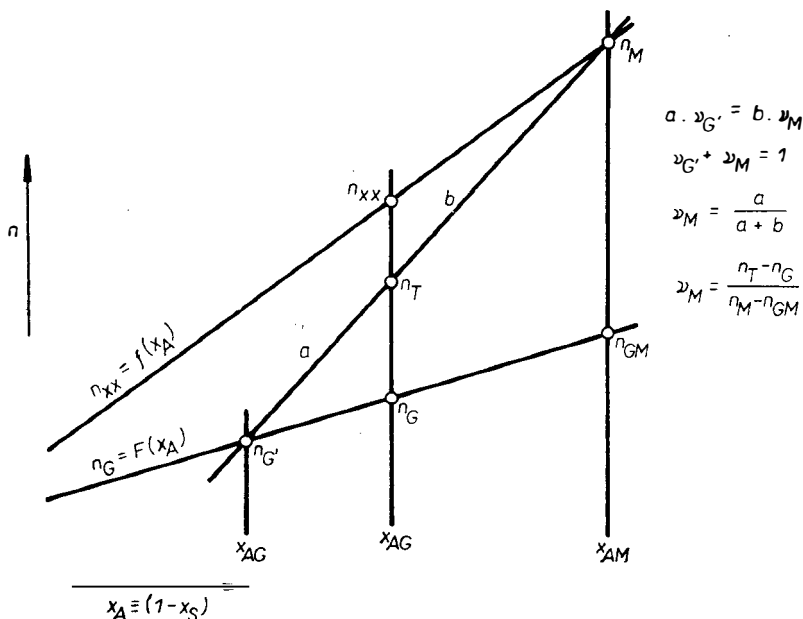
Obr. 1. Závislost indexu světelného lomu pro sklá (n_G) a krystalizované sklá (n_{xx}) od zloženia v sústave $Al_2O_3-SiO_2$; ●, x — experimentálne body, o — prevzaté z [14].



Obr. 2. Zmeny fázového zloženia vzorky II. Doba výpalu pri uvedených teplotách: ● — 90', Δ — 480', o — 240', M — mullit, Cr — cristobalit, G — sklo.

Látkové množstvo (v_M) zložiek A a S, prítomných vo forme mullitu v temperovanom vlákne (obr. 3) je

$$v_M = \frac{n_T - n_G}{n_M - n_{GM}} \quad (3)$$



Obr. 3. Schéma výpočtu podielu mullitu v temperovaných vláknach; v — látkové množstvo zložiek Al_2O_3 a SiO_2 v mullite (v_M) a v zvyškovom skle (v_G).

Prepočet obsahu mullitu na hmotnostné jednotky udáva vzťah

$$\% \text{ mullitu} = 100 w_M = v_M \cdot \frac{M_M}{z} \cdot \frac{100}{(1 - x_S) \cdot (M_A - M_S) + M_S} \quad (4)$$

kde z je počet mólov zložiek A a S v A_3S_2 ($z = 5$),
 w_M — hmotnostný zlomok mullitu v temperovanom vlákne,
 M_A , M_S a M_M — relatívne mólové hmotnosti Al_2O_3 , SiO_2 a mullitu.

Pre meranie s monochromatickým zdrojom Na-svetla a po dosadení číselných hodnôt konštant platí

$$\% \text{ hmot. mullitu} = 0,372 \frac{n_T - n_G}{(1 - x_S) + 1,434} \cdot 10^4 \quad (5)$$

Odvodený postup sa využil v ďalšej práci [24] pri sledovaní vplyvu pecného prostredia na stupeň kryštalizácie A—S vlákien.

ZÁVERY

Overila sa aditivita indexu lomu zložiek sústavy Al_2O_3 — SiO_2 v oblasti 0—60 % mol. Al_2O_3 pre sklovitý aj sklokeramický stav sústavy (obr. 1). Stanovenie stred-

ného indexu lomu možno výhodne využiť pre kontrolu zloženia vyrábaných hlinito-kremičitých vlákien.

Zvolená technika merania stredného indexu lomu teplotnou variáciou imerzného prostredia s objektívnou indikáciou maxima svetelnej priepustnosti [16, 17] dovoľuje v priebehu 15 minút s vyhovujúcou presnosťou stanoviť index lomu sklovitých aj kryštalizovaných vlákien.

Zmeny indexu lomu hlinitokremičitého vlákna po výpale súvisia so vznikom mullitu. Na základe stanovenia stredného indexu lomu a zloženia sa odvodil postup pre určenie podielu mullitu vo vypálených hlinitokremičitých vláknach.

Literatúra

- [1] Johns Manville, firemný prospekt, Rueil France, 1979.
- [2] Dietrichs P., Krönert W.: v: *Zborník XXIII. Kolokvia o žiaruvzdorných materiáloch*, str.109, Aachen 1981.
- [3] Risbud S. H., Pask J. A.: *J. Am. Cer. Soc.* 61, 63 (1978).
- [4] Jantzen C. M., Schwahn D., Schelten J., Herman H.: *J. Appl. Cryst.* 11, 614 (1978).
- [5] Jantzen C. M., Herman H.: *J. Am. Cer. Soc.* 62, 212 (1979).
- [6] Takamori T., Roy R.: *J. Am. Cer. Soc.* 56, 639 (1973).
- [7] Mac Dowell J. F., Beall C. W.: *J. Am. Cer. Soc.* 52, 17 (1969).
- [8] Bulens M., Leonard A., Delnom B.: *J. Am. Cer. Soc.* 61, 81 (1978).
- [9] Gaodu A. N., Pitak N. V.: *Neorg. Mat.* 13, 2265 (1977).
- [10] Pask J. A., Risbud S. H.: *J. Am. Cer. Soc.* 60, 418 (1977).
- [11] Volf M. B.: *Chemie skla*, str. 74 a 104, SNTL, Praha 1976.
- [12] Appen A. A.: *Chimija stekla*, str. 302, Izd. Chimija, Leningrad 1970.
- [13] Fanderlík I.: *Optické vlastnosti skla*, str. 99, ed. Hutní sklářská příručka, SNTL, Praha 1979.
- [14] Aramaki S., Roy R.: *J. Am. Cer. Soc.* 45, 229 (1962).
- [15] Thompson C. L., Parmelee C. W.: *J. Am. Cer. Soc.* 20, 305 (1937).
- [16] Chromý S., Přidal J., Hložek M.: *Tagungsberichte 4. Mineralwolle Tagung, KDT, Gera 1977.*
- [17] Chromý S.: v: *Zborník Termanal '79*, SCHS, Bratislava 1979.
- [18] Majumdar A. J., Welch J. H., cit. v [18], (1963).
- [19] Konopický K., Patzak I.: *Ber. Deutsch. Ker. Gess.* 51, 285 (1974).
- [20] Chromý S., Hložek M., Přidal J.: *Nepublikované práce VÚSH, Brno 1980.*
- [21] Subočev J. G., Pitak N. V., Gaodu A. N.: *Proizvodstvo specialnych ogneporov*, Izd. Minist. čern. metallurgii ZSSR, Moskva (1981).
- [22] Beljakova N. I., Kutokov V. F. a ďalší: *Neorg. Mat.* 17, 1279 (1981).
- [23] Pawlovski J., Sopicka—Lizer M.: *Zborník VI. konferencie o žiaromateriáloch*, III. diel, str. 196, ČSVTS, DT Košice (1978).
- [24] Hrabě Z., Chromý S., Jesenák V., Ševčík F.: *Zborník VIII. konferencie o žiarobetonoch*, ČSVTS, DT Bratislava — v tlači.

ОТНОШЕНИЕ СВЕТОПРЕЛОМЛЕНИЯ К СОСТАВЛЕНИЮ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОН

Зденек Грабе, Станислав Хромы*, Виктор Есенак, Отакар Кораб

Кафедра химической технологии силикатов ХТФ

812 37 Братислава,

**Научно-исследовательский институт строительных материалов
617 00 Брно*

Фазовые изменения при нагревании алюмосиликатных волокон сопровождаются изменениями термомеханических свойств, повышением плотности и показателя светопреломления. Изменение физических свойств связано с долей кристаллических фаз в волокне.

В предлагаемой работе рассматриваются предположения относительно линейной аддитивности долей показателя преломления основных компонентов в области состава алюмосиликатных волокон в стекловидном и кристаллическом состояниях.

Экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с расчетом, полученным с помощью аддитивных факторов Аппена и являются свидетельством достаточной линейной зависимости показателя преломления от содержания основных компонентов стекла в области 0—60 % мол. Al_2O_3 . Было доказано, что линейная зависимость среднего показателя преломления от состава справедлива даже при стеклокерамическом состоянии. На основании установления среднего показателя преломления термперированных волокон авторами предлагается способ определения доли муллита после их кристаллизации (уравнения 3—5).

Рис. 1. Зависимость показателя светопреломления для стекол (n_G) и кристаллизованных стекол (n_{xz}) от состава в системе Al_2O_3 — SiO_2 ; ●, x — экспериментальные точки, o — взято из [14].

Рис. 2. Изменения фазового состава пробы II. Время обжига при приводимых температурах; ● — 90', Δ — 480', o — 240', M — муллит, Cr — кристобалит, G — стекло.

Рис. 3. Схема расчета доли муллита в термперированных волокнах; v — количество вещества компонентов Al_2O_3 и SiO_2 в муллите (v_M) и в остаточном стекле (v_G).

RELATIONSHIP BETWEEN REFRACTIVE INDEX, COMPOSITION AND CRYSTALLIZATION OF ALUMINOSILICATE FIBRES

Zdeněk Hrabě, Stanislav Chromý⁺, Viktor Jesenák, Otokar Koráb

*Department of Chemical Technology of Silicates
Faculty of Chemical Technology, 812 37 Bratislava
⁺Research Institute of Building Materials, 617 00 Brno*

Phase transformations taking place during the heating of aluminosilicate fibres lead to changes in thermomechanical properties and to an increase in density and in refractive index. The changes in physical properties are related to the relative content of crystalline phases in the fibre.

The paper was concerned with verifying the assumption of linear additivity of the contribution made by the main components to the refractive index within the composition range of aluminosilicate fibres in vitreous and crystalline state. Experimental results are in agreement with calculations based on Appen's additive factors and imply a satisfactory linearity of the dependence of refractive index on the content of main glass components in the range of 0 to 60 % Al_2O_3 . It has been shown that the linear relationship between mean refractive index and composition likewise holds for the glass-ceramic state. A method is suggested for determining the relative content of mullite in aluminosilicate fibres after their crystallization on the basis of measuring the mean refractive index of annealed fibres (equations 3 through 5).

Fig. 1. Refractive index for glasses (n_G) and crystallized glasses (n_{xz}) vs. composition in the system Al_2O_3 — SiO_2 ; ●, x — experimental points, o — taken over from [14].

Fig. 2. Changes in phase composition of sample II. Time of firing at the given temperatures; ● — 90', Δ — 480', o — 240', M — mullite, Cr — cristobalite, G — glass.

Fig. 3. Schematic calculation of relative mullite content in annealed fibres; v — amount of substance of Al_2O_3 and SiO_2 components in mullite (v_M) and in residual glass (v_G).

J. P. CORNFELD, S. V. FOMIN a Y. G. SINAI: ERGODIC THEORY (Ergodická teorie). Překlad z ruského originálu A. B. Sossinskij. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg—New York 1982, 486 stran, cena 118 DM.

Každý makroskopický systém, plyn, kapalina, krystal apod. je souborem obrovského počtu atomů či molekul a jeho makroskopický stav lze uskutečnit obrovským počtem „mikrostavů“, tj. možných geometrických uspořádání a možných rozdělení celkové energie na tyto mikročástice. Ponecháme-li takový systém v daném pohybovém stavu, lze se domnívat, že samovolně projde dříve či později všemi „mikrostavy“, které jsou s jeho makrostavem slučitelné. To je obsahem ergodické hypotézy, kterou vyslovil v r. 1981 Boltzmann.