

无碱硼铝硅酸盐玻璃密度的计算

林 亢

(沈阳玻璃厂)

通常称为E玻璃的无碱硼铝硅酸盐玻璃它在玻璃纤维工业中被广泛用来拉制电工绝缘等用高级连续玻璃纤维。多年来的生产实践表明,玻璃球成份的均匀性对拉丝作业有着明显的影响^[1-2],因此对玻璃球成份均匀性的检测就成为迫切需要。玻璃密度正是一种既能精确快速测定,又能敏感地反映出成份变化的物理性质,因此用它来检测玻璃球成份均匀性是可行的。事实上,在其它玻璃生产中早已利用测量密度来作为监控的方法。

玻璃的密度可用加和性公式从它的成份

来算出,这方面前人曾作过大量的工作,但本世纪四十年代前所发表的数据都比较粗糙^[3-7],还没有把有关玻璃结构方面的知识应用于其计算中。四十年代Huggins和孙光汉^[8]开始把玻璃结构理论与玻璃性质计算联系起来。五十年代后,随着玻璃结构学说的发展与测试仪器和技术的进步,使 Аппен^[9]、Демкина^[10], 干福熹^[11]等人能提出准确度较高的计算方法和系数。最近干福熹^[12]又提出一整套计算无机玻璃多种物性的方法,使玻璃物性计算更为全面。不过,上述作者的研究多半限于有碱玻璃和一些铅玻璃范围,对于无

表1 几种无碱和低碱玻璃的密度(克/厘米³)

序号	氧化物重量%	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	其 它	实测密度值	用干福熹法算得的密度值
1		54.5	8.5	14.5	22.0	—	0.5	—	2.596 ^[13]	2.705
2		51.42	9.42	16.04	16.72	4.51	0.98	BaO 0.71	2.587 ^[14]	2.699
3		51.75	9.45	15.69	18.31	4.25	0.30	—	2.570 ^[14]	2.705
4		53.68	8.71	15.49	17.24	3.84	0.88	—	2.559 ^[14]	2.685
5		53.64	10.22	14.38	16.31	4.26	0.59	BaO 0.81	2.5666 ^[14]	2.659
6		54.68	9.48	13.70	16.20	3.95	1.32	Fe ₂ O ₃ 0.25 TiO ₂ 0.40	2.5638	2.653
7		47.7	9.9	20.3	10.1	12.0	—	—	2.5869 ^[15]	2.656
8		61.9	—	18.5	15.4	4.2	—	—	2.6 ^[16]	2.711
9		43.15	—	36.67	20.18	—	—	—	2.700 ^[17]	2.968
10		57.6	—	25.0	7.4	8.0	—	K ₂ O 2.0	2.56 ^[18]	2.706
11		57.0	4.0	20.5	5.5	12.0	1.0	—	2.53 ^[19]	2.623
12		45.45	—	25.40	23.10	—	—	TiO ₂ 6.05	2.76 ^[20]	2.930
13		59.06	0.95	17.52	—	19.53	2.95	—	2.567	2.598
14		57.75	0.97	19.15	19.23	—	2.90	—	2.618	2.706
15		62.0	—	14.7	20.3	—	1.0	ZnO 2.0	2.606 ^[21]	2.716
16		62.0	—	14.7	17.3	—	4.0	ZnO 2.0	2.590 ^[21]	2.646
17		50.3	—	34.1	1.2	13.4	—	Fe ₂ O ₃ 1.0	2.61 ^[22]	2.773

本文 1976 年 11 月 9 日收到。

碱工业玻璃方面的工作还做得很少，特别是对于难熔的无碱硼铝硅酸盐玻璃来说，基本上是空白的。

作者基于生产实际的需要，在 1973 年曾用干福熹提出的计算系数^[11]对多种无碱工业玻璃和无碱硼铝硅酸盐玻璃的密度进行过详细计算，结果发现计算值与实测值相差很大，不能满足工业生产的需要。计算结果见表 1。

表 1 的数据表明，直接应用于干福熹提出的体系来计算无碱硼铝硅酸盐玻璃的密度是不合适的。为此，作者根据对无碱硼铝硅酸盐玻璃中各氧化物的配位状态和处境的见解，参照有关文献所载数据，在干福熹提出的计算体系的基础上提出无碱硼铝硅酸盐玻璃密度的计算数据，使该体系在无碱工业玻璃方面得到补充。

玻璃的密度 ρ 按下式计算：

$$\rho = \frac{\sum a_i M_i}{\sum a_i \bar{V}_i} \text{ (克/厘米}^3\text{)},$$

式中 a_i ——玻璃中某氧化物 i 的克分子百分含量； M_i ——玻璃中某氧化物 i 的克分子量(克)； $\bar{V}_i$ ——玻璃中某氧化物 i 的克分子体积(厘米³)。

在无碱工业玻璃和 E 玻璃中常见的几种氧化物，其克分子体积数据如表 2 所示。表 2 中的数据适用于含碱(指 $K_2O + Na_2O + BaO$)

表 2 无碱和低碱玻璃中各氧化物的克分子体积 $\bar{V}_i$ (厘米³)

氧化物	$\bar{V}_i$	适用范围(a_i)
Na_2O	20.2 ^[12]	0~35% ^[12]
K_2O	34.0 ^[12]	0~35% ^[12]
Li_2O	11.0 ^[12]	0~35% ^[12]
CaO	13.5	0~50%
MgO	10.0	0~50%
BaO	21.5	0~5%
ZnO	12.5	0~5%
Al_2O_3	38~40.4	0~25%
B_2O_3	18~38 ^[12]	0~20%
Fe_2O_3	35.3	0~2%
TiO_2	20.5	0~5%
SiO_2	25.8~26.7	50~75%

量在 3%(重量)以下的玻璃。碱含量超过 3%(重量)时，可能导致较大偏差。

(1) Al_2O_3 的克分子体积计算如下：

当 $a_{K_2O} + a_{Na_2O} + a_{BaO} < a_{Al_2O_3}$,

$$a_{Al_2O_3} \leq \frac{1}{2} a_{SiO_2},$$

而 $a_{K_2O} + a_{Na_2O} + a_{BaO} + a_{CaO} + a_{MgO} \geq a_{Al_2O_3}$ 时，

$$\bar{V}_{Al_2O_3} = 38 + \frac{2a_{K_2O} + 2a_{Na_2O} + a_{BaO}}{a_{Al_2O_3}}.$$

当 $a_{K_2O} + a_{Na_2O} + a_{BaO} \geq a_{Al_2O_3}$,

$$\bar{V}_{Al_2O_3} = 40.4.$$

(2) B_2O_3 的克分子体积计算如下：

$$\phi^0 = \frac{a_{K_2O} + a_{Na_2O} + 0.8a_{BaO} + 0.5a_{CaO} + 0.3a_{MgO} - a_{Al_2O_3}}{a_{B_2O_3}}$$

ϕ^0 的数值算出后，按表 3 中的干福熹体系计算 $\bar{V}_{B_2O_3}$ (表中有 * 者系作者补充)。

表 3 B_2O_3 的 ϕ^0 值与其克分子体积的关系

a_{SiO_2} 含量	ϕ^0 值	$\bar{V}_{B_2O_3}$
>67%	$\phi^0 \geq 1.5$	18
	$1.0 < \phi^0 < 1.5$	$33.6 - 10.4\phi^0$
	$0.5 < \phi^0 \leq 1.0$	$15.4 + 7.8/\phi^0$
	$0 < \phi^0 \leq 0.5$	$38 - 14\phi^0$
	$\phi^0 \leq 0$	38*
50~67%	$\phi^0 \geq 4.0$	18
	$1 < \phi^0 < 4$	$31.2 - 3.3\phi^0$
	$0.5 < \phi^0 \leq 1$	$25 + 3/\phi^0$
	$0 < \phi^0 \leq 0.5$	$38 - 14\phi^0$
	$\phi^0 \leq 0$	38*
<50%	$\phi^0 > 0.2$	$30.6 - 0.14a_{SiO_2}$
	$\phi^0 < 0.2$	$38 - 0.12a_{SiO_2}$

(3) SiO_2 的克分子体积计算如下：

对于含有过剩 SiO_2 的玻璃， $\bar{V}_{SiO_2}$ 按干福熹体系计算。

当 $a_{SiO_2} > 67\%$ ， $\bar{V}_{SiO_2} = 26.10 + 0.035(a_{SiO_2} - 67)$ ；

当 $a_{SiO_2} < 67\%$ ， $\bar{V}_{SiO_2} = 26.10 + 0.032(67 - a_{SiO_2})$ 。

对于 $a_{SiO_2} \geq 50\%$ ，而成份相当于某个

或某几个碱土金属硅酸盐的玻璃, 其中 SiO_2 全部进入结合状态, 此时它的克分子体积 $\bar{V}_{\text{SiO}_2}^*$ 应按下式计算:

$$\text{当 } a_{\text{CaO}} + a_{\text{MgO}} \geq a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ 时,}$$

$$\bar{V}_{\text{SiO}_2}^* = 25.80 + 0.011(a_{\text{CaO}} + a_{\text{MgO}} - a_{\text{Al}_2\text{O}_3}).$$

对于以 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四元系为主体的无碱玻璃, 判别是否有 SiO_2 过剩的方法如下: 由于该四元系中不存在四元化合物, 而二元和三元化合物中 $a_{\text{SiO}_2} \geq 50\%$ 只有钙长石、堇青石、透辉石、硅灰石和斜顽辉石五种. 其它化合物由于 $a_{\text{SiO}_2} < 50\%$, 较难生成稳定的玻璃. 在上述五种化合物中只有堇青石的 $a_{\text{SiO}_2} = 55.5\%$, 其它均为 50% . 所以凡 $a_{\text{SiO}_2} > 55.5\%$ 的四元系玻璃均有 SiO_2 过剩. 对于 a_{SiO_2} 在 $50 \sim 55.5\%$ 之间的玻璃就要判别有否堇青石生成. 根据 Osborn^[23] 等对上述四元系相图的研究, 判别有否堇青石生成的条件可归纳如下. 在 $a_{\text{CaO}} + a_{\text{MgO}} \geq a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq \frac{1}{2}a_{\text{SiO}_2}$ 的前提下, 如 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq a_{\text{CaO}}$, 则此时 MgO 只参与生成斜顽辉石和透辉石, 不生成堇青石. 因此, 如该玻璃中 $a_{\text{SiO}_2} > 50\%$, 即表示有 SiO_2 过剩.

当 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > a_{\text{CaO}}$ 时, 情况比较复杂. 此时 MgO 是否参与生成堇青石, 则取决于 Al_2O_3 和 CaO 含量. 根据相图, 当四元系中 $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 17\%$ (W 表示重量%), 则熔体在析晶过程中不产生堇青石, 此时 $a_{\text{SiO}_2} > 50\%$ 就表示有 SiO_2 过剩.

如果 $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 17\%$, 而 $a_{\text{MgO}} \geq 1.6a_{\text{CaO}}$, 这时 MgO 绝大部份将进入堇青石, 因此 MgO 要按参与堇青石来计算占去的 Al_2O_3 和 SiO_2 . 在 $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 17\%$ 时, 如 $a_{\text{MgO}} \leq 0.6a_{\text{CaO}}$, 那么进入堇青石的 MgO 数量很少, 仍可按不生成堇青石来考虑 MgO 所占去的 SiO_2 . 只有

在 $W_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 17\%$ 而 a_{MgO} 在 $0.6 \sim 1.6a_{\text{CaO}}$ 之间时, 钙长石与堇青石将共存. 参与钙长石和堇青石的 Al_2O_3 近似地按如下比例分配, 进入堇青石的 $\text{MgO} = (a_{\text{MgO}}/a_{\text{CaO}} - 0.6)a_{\text{MgO}}$. 按此数值计算出 MgO 应占去的 Al_2O_3 量和 SiO_2 , 最后确定是否有 SiO_2 过剩. 对于其他组份只占 10% 左右的多元玻璃, 可以换算成上述四元玻璃来判别.

利用表 2 中数据, 对表 1 所列的 17 种无碱和低碱玻璃的密度进行计算. 计算结果和有关对比数据一并列于表 4 中.

从表 4 的数据可以看出, 采用表 2 中的数据对无碱工业玻璃和无碱硼铝硅酸盐玻璃的密度计算结果与实测值能较好地相符. 可以满足生产实际的需要.

表 4 利用表 2 数据计算表 1 中各玻璃密度的结果与实测值和干福煮法计算值的比较(克/厘米³)

序号	实测值(文献值)	本文计算值	用干福煮数据计算值
1	2.596	2.590	2.705
2	2.587	2.575	2.699
3	2.570	2.571	2.705
4	2.559	2.562	2.685
5	2.5666	2.557	2.659
6	2.5638	2.565	2.653
7	2.5869	2.586	2.656
8	2.6	2.592	2.711
9	2.700	2.703	2.968
10	2.56	2.564	2.706
11	2.53	2.531	2.623
12	2.76	2.756	2.930
13	2.567	2.582	2.598
14	2.618	2.605	2.706
15	2.606	2.629	2.716
16	2.590	2.604	2.646
17	2.61	2.621	2.773

[下转 299 页]