

γ 射线辐照玻璃着色的研究

陈如燕

(湖南省原子能农业应用研究所)

摘要 本文叙述了对两种硅酸盐玻璃、光学玻璃和天然水晶,经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照后,着色现象的观测,比较了辐照玻璃的光吸收谱和色心热稳定性能;最后,分析了对不同类型的玻璃,由辐照所产生的色心类型。

关键词 可见光吸收谱;色心热稳定性;热释光峰温度。

前 言

玻璃经电离辐照后,产生辐射感生缺陷^[1],在可见光区形成吸收峰^[2],于是玻璃就由无色透明体变成有色体。这种着色作用,在某些场合是要加以防止,如用于防辐射损伤的铅玻璃,为了防止辐照着色,需在玻璃中加适量的 CeO_2 ^[3];同时,人们又利用这种着色作用,如天然水晶,经辐照后着成稳定的深茶色,是稀有的艺术珍品^[4]。因此玻璃辐照着色的研究越来越受到人们的重视。

实 验 结 果

本实验,选用两种硅酸盐玻璃、光学玻璃和天然水晶作为辐照材料,它们所含成分列于表1中。

上述玻璃在常温、常压下经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照,结果表明:硅酸盐玻璃-1、光学玻璃和天然水晶呈茶色,硅酸盐玻璃-2呈紫兰色,且随着辐照剂量的增加,颜色不断地变深。

表 1 各种玻璃的化学成分

Table 1 Chemical composition of the various glasses

玻璃类型 Type of glass	成分(重量百分比%) Composition (wt%)
硅酸盐玻璃-1 Silicate glass-1	$\text{SiO}_2(\sim 72)$, $\text{NaO}(\sim 14)$, $\text{CaO}(\sim 10)$, $\text{MgO}(\sim 4)$ 。
光学玻璃 Optical glass	$\text{SiO}_2(\sim 65)$, $\text{K}_2\text{O}(\sim 13)$, $\text{B}_2\text{O}_3(\sim 3)$, $\text{BaO}(\sim 7)$ 。
天然水晶 Natural crystal	$\text{SiO}_2(\sim 99)$ 。
硅酸盐玻璃-2 Silicate glass-2	废酒瓶,碎玻璃重新被熔炼,成分不明。 Wast bottles of Wine omd broken glasses were melted again, Composition is unknown.

用 721 型分光光度计测到这四种辐照玻璃的光吸收谱如图 1 所示。得到天然水晶的吸收带比较宽；硅酸盐玻璃-2 吸收峰在 580 nm 附近；硅酸盐玻璃-1、光学玻璃的吸收峰与文献 [2,5] 报导结果一致，在 400 nm 和 600 nm 附近各有一个吸收峰，只是受到测量仪器波段范围的限制，在 400 nm 处的峰只测到后半部。

四种玻璃辐照着色后，其色心热稳定性各不相同。将它们同时置于室外强阳光下暴晒（气温达 37℃ 左右）和在高温炉中加热处理，它们的退色难易比较列于表 2。

同时，将受照吸收剂量为 365 KGy 的硅酸盐玻璃-1，保存在 70~90℃ 的热水瓶中加热，在 640 nm 波长下定期观测其吸收率的变化。结果表明：在最初的 2 天内，吸收率下降速度快，由 80% 下降到 34%，以后吸收率下降速度减慢，直至第 18 天，吸收率下降到 25% 左右。

辐照玻璃受热或阳光照射的这种退色现象，可以用热释发光和光致发光方法来进一步观测。本工作中，采用 FJ-377 型热释光剂量仪测得上述四种辐照玻璃的热释发光曲线，于图 2 所示。发光峰所对应的加热温度（以下简称峰温度）列在表 3 中。

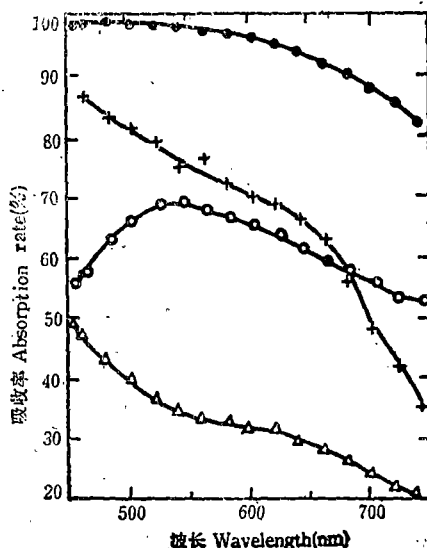


图 1 各种辐照玻璃的光吸收谱。

Fig. 1 Absorption spectra of various glasses after gamma irradiation.
 Δ —silicate glass-1, 2.6 KGy.
 $\circ$ —silicate glass-2, 34 KGy.
 $+$ —Optical glass, 34 KGy.
 $\bullet$ —Nature tetra-crystal, 205 KGy.

表 2 辐照玻璃的退色观测

Table 2 Observation of bleaching in the irradiated glasses

玻璃类型 Type of glass	玻璃在阳光下暴晒。 Expose the glasses to the Sun		加热使玻璃全部退色。 Induc the glasses to bleach ot all by heating	
	暴露时间(天) Exposed time(day)	退色百分数(%) [*] Percentage of colour disappearing	加热时间(分) Heat time (minute)	退色温度(℃) Bleaching temperature(℃)
硅酸盐玻璃-1 Silicate glass-1	2	~20	~5	~200
光学玻璃 Optical glass	7	~20	~10	~250
天然水晶 Natural crystal	30	~95	~10	~400
硅酸盐玻璃-2 Silicate glass-2	30	~20	~10	~400

* 暴晒前和暴晒后，光吸收率的百分比。

Percentage of the absorption rate befor and after exposure

结 果 分 析

玻璃辐照着色作用，不仅与辐照类型，更重要是与玻璃成分和结构有关。近来人们利用核磁共振和穆斯堡尔谱等方法研究了辐照玻璃所产生的色心类型和机理，并得到较一致的观点。据目

前文献报导, 玻璃经电离辐照后有可能形成三种色心, 即在硅氧玻璃的氧缺位上产生 E'_1 的电子中心; 在硅酸盐玻璃的非桥氧上产生 HC_1 和 HC_2 的空穴中心^[1,6,7]。

在本实验中得到: (1), 四种辐照玻璃在 195~230℃ 范围内都有一个热释发光峰, 这种发光峰温度与 G. Kordas 等在辐照硅酸盐玻璃中, 用电子自旋共振法测到 HC_1 和 HC_2 色心的消失温度很接近^[6], 因此, 说明该峰是 HC_1 和 HC_2 色心受热退激后的发光峰。(2), 图 2 和表 2 结果较吻合, 说明热释发光峰温度和峰面积反映了色心的热稳定性和含色心浓度的大小。最为显著的是天然水晶的热释光曲线, 编号为第 9 号峰, 不仅峰温度高达 410℃, 而且峰面积比编号为第 3 峰的面积大得多。证实产生这个主峰的色心热稳定性好, 色心浓度大。正是由于此类色心的性质, 使得天然水晶的颜色能长久保留下来。关于这类色心产生的机理还有待进一步研究。(3), 在图 2 中, 天然水晶在 230℃ 处存在一个小峰(编号第 3 号峰), 说明天然水晶含有微量的碱金属离子, 而不是纯二氧化硅, 因为纯二氧化硅受电离辐照后, 只产生 E'_1 色心, 其吸收峰在

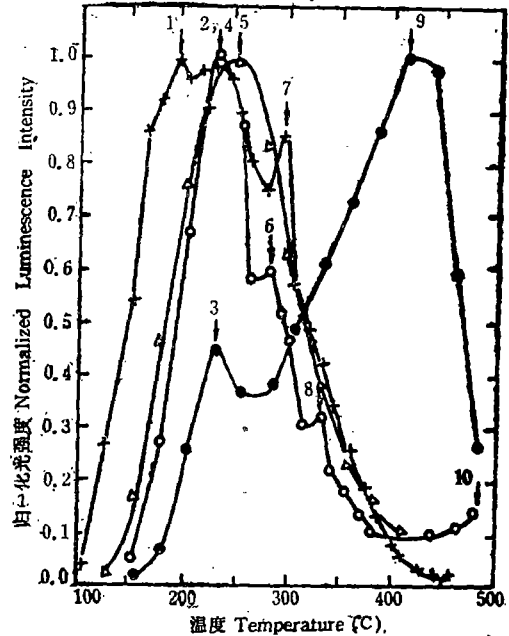


图 2 辐照玻璃的热释发光曲线。

Figure. 2 Thermoluminescence Curve of the various glasses after the irradiation.

+ — Optical glass,
● — Natural crystal,
○ — Silicate glass-2,
Δ — Silicate glass-1.

表 3 辐照玻璃的热释发光峰温度

Table 3 Temperature for thermoluminescence peak in irradiated glasses

硅酸盐玻璃-1 Silicate glass-1		光学玻璃 Optical glass		天然水晶 Natural crystal		硅酸盐玻璃-2 Silicate glass-2	
峰号 Peak number	温度 Temperature (°C)	峰号 Peak number	温度 Temperature (°C)	峰号 Peak number	温度 Temperature (°C)	峰号 Peak number	温度 Temperature (°C)
5	255	1	195	3	230	4	230
		2	230	9	410	6	285
		7	295			8	335
						10	>480

210 nm 的紫外区^[6]。

本工作中, 湖南省劳动卫生研究所二室和本所同位素示踪室提供了测量仪器, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 友译实, R. H. Doremus 编, 金刚等译, 刘时衡等校, 玻璃与电磁辐射的相互作用, 中国建筑工业出版社, pp 238, (1982)。
[2] 干福熹等著, 光学玻璃, 上册, (第二版), 科学出版社, pp 193~197, (1982)。
[3] 同[2], p 199。
[4] 向韶, 核技术, № 6, 中文目录页, (1984)。
[5] A. A. Ahmed and A. F. Abbas, *Phys. Chem. Glasses*, 25 (1), pp 22~26 (1984)。
[6] G. Kordas, B. Camara and H. J. Oel, *J. Non-Cry. Solids*, 50, pp 79~95, (1982)。
[7] D. L. Griscom, *J. Non-Cry. Solids*, 64, pp 229~247 (1984)。

(1985年12月7日收到)

STUDIES OF COLORATION INDUCED BY γ IRRADIATION IN GLASSES

Chen Ruyan

(Atomic Energy Agricultural Institute of Hunan Province)

ABSTRACT This paper describes the observed phenomena of coloration produced by gamma of irradiation in two type of silicate glasses, optical glass and natural crystal. The visible absorption spectra and the heat stability of colour centres of the glasses after irradiation were compared. The types of colour centres in the glasses were analysed.

KEY WORDS Visible absorption spectra; Heat stability of colour centre; Temperature for thermoluminescence peak.