

感光玻璃与微晶玻璃

中国建筑工程出版社



81.58

249

感光玻璃与微晶玻璃

[苏联] A. И. 别列日诺依 著

李凤翔 冒镛恶 译

中国工业出版社



DSI 117
感光玻璃和微晶玻璃是玻璃工业中的两种新产品。感光玻璃可用于摄制影像。微晶玻璃是一种高强度材料，用于各工业部门，特别是国防工业部门。

本书比较通俗地介绍了这两种玻璃的基本理论、化学组成、生产工艺、性质和用途。

本书可供玻璃和陶瓷工业科学技术人员参考。

А.И.Бережной
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТЕКЛА И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ТИПА "ПИРОКЕРАМ"
Винить Москва-1960

感光玻璃与微晶玻璃
李凤翔 冒銀惡 譯

中国建筑工业出版社出版（北京西外向东路19号）
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京印刷六厂印刷

开本：787×1092 1/32 印张：3 5/8 · 插页：1 字数：76千字
1972年9月第一版 1972年9月第一次印刷
印数：1-9,920册 定价：0.35 元

书号：15040·3024

序 言

以前就有人指出，由玻璃結晶而成的晶体岩石，其脆性比原始玻璃小。远在一世紀，廖繆尔就曾试图利用这种特性試制瓷器。继廖繆尔之后，也有人致力于創造一套岩石浇注工艺（將碱性岩石熔化后使熔体結晶）。

三十年代初期，苏联研究在玻璃工业中如何利用岩石的問題。当时剛証实，微晶玻璃同原始玻璃相比，在强度上要大得多，在脆性上要小得多。早在1932年，本序作者就曾写道●：

“絕大多数玻璃物质經過一定的热处理以后，逐漸地由玻璃态結構轉变为結晶結構。熔体的結晶能力愈高、晶体成长速度（即結晶速度）愈慢，則物质的結晶結構愈細；如果熔体的結晶能力低，結晶速度快，則物质將由为量較少的粗晶体組成。結晶能力和速度决定于熔体的化学組成和冷却时的溫度条件。

因此通过改变化学組成，改变热处理的溫度与時間的方法，可以控制其結晶过程，从而对某种結晶結構的形成有所影响。而所得物质及其制品的物理化学性质正是由本身的結晶結構决定的。

同原始玻璃相比，微晶玻璃的优点是沒有脆性、强度高和化学稳定性好。这些性质將使微晶玻璃在建筑业和工业中

● 參見：И. И. 基泰戈罗茨基著《玻璃与玻璃熔融》，建筑材料工业出版社，1953，36頁。——譯者注

IV

获得广泛的应用。新材料对道路建筑也有重大价值。各种微晶玻璃板材可以用作楼梯、台阶、楼板、站台和阳台等构件。

为了减轻制品的重量，可以先制成泡沫玻璃砌块和板材，再使其微晶化，结果得到类似浮石的材料。它是优良的建筑材料和饰面材料。”

可惜，在以后的25年中，一直未能消除玻璃态熔体在结晶过程中的收缩现象（这一现象会使产品变形），和控制玻璃熔体的结晶过程使其在整个体积内均匀进行。原因是：对玻璃的结晶作用和玻璃结构研究得不够；对于核子物理学掌握不够；关于玻璃在各种不见光辐照下性质将发生什么变化，也知道很少。但是，玻璃粘合陶瓷与纯晶体陶瓷的理论和实践，以及在合成光敏指示玻璃，防 γ -射线玻璃和防中子玻璃方面的研究结果有助于了解下述问题：在不同组成的玻璃中晶核的形成机理、晶体生长的控制机理，以及在硅酸盐玻璃中晶相与玻璃相比比例的作用。

玻璃相和晶相的质和量无论在普通陶瓷材料还是在微晶玻璃的形成过程中，都起着主导作用。热敏型微晶玻璃的出现（1957年）将使得玻璃工业和陶瓷工业之间更加密切。

A. И. 别列日诺依所著的这本书，第一次广泛而系统地介绍了感光玻璃和用感光玻璃制成的微晶玻璃的理论、生产方法、化学组成、性质和用途，并扼要介绍了苏联和罗马尼亚在感光玻璃和微晶玻璃方面的某些研究情况。

本书内容无论在实践上，或在理论上，对于所有的玻璃工作者和陶瓷工作者，首先是对于那些研究和生产微晶玻璃——一种很有发展前途的材料的人员，是很有用的。

И.И.基泰戈罗茨基

前 言

1957年5月23日，美国康宁玻璃公司发表了一篇关于試制成功一系列名为“Pyroceram”的新型微晶玻璃的消息。这种材料是由含少量晶核剂的特种組成的玻璃通过控制它的結晶过程制成的。在晶核剂形成晶核后进行热处理，就以晶核为中心生成数以兆計的微晶体。晶核剂是金、銀、銅等感光金属的盐类。

微晶玻璃同普通玻璃的区別，主要是它們具有結晶結構，而同陶瓷材料的区別，主要是它們的結晶結構要細得多。

試驗証明，新材料在性能上超过許多普通的工业材料，它硬度大、强度高、电絕緣性能好，軟化溫度高及热稳定性好。微晶玻璃比高碳鋼硬、比鋁輕、比压延玻璃的强度高八倍。微晶玻璃兼有良好的物理性质、热学性质和电学性质，未来将获得广泛的应用，并能滿足現代技術的要求。微晶玻璃在作現代超音速噴气式飞机、火箭和人造地球卫星的結構材料方面很有前途。用这类“合成金属”代替許多^{工程}材料、建筑材料、电絕緣材料和光学材料的前景也是无限的。有人預料，新材料将在原子能技术上获得应用。

微晶玻璃的制造成功，是从本世紀初发明耐热的硼硅酸盐玻璃以来，在玻璃研究方面取得的一項重大的技术成就。微晶玻璃是司徒基发明的。司徒基过去广泛地研究过感光玻璃，对微晶玻璃的研究是这方面研究工作的一部分。

1938年，道尔頓发现，經過紫外线辐照和热处理的銅紅玻璃，在其一定深度內有扩散着色現象。司徒基繼續了这项研究工作。他在寻找玻璃中制取不透明白色影象的方法时，研究了紫外线辐照对玻璃的影响。經過試驗，制成了可以高度准确地复制白色立体影象的感光玻璃。紫外线的辐照起敏化作用，而第二次热处理使得玻璃中出現影象。它与普通摄影过程的区别是不仅在玻璃的表面，同时在其內部复制影象。結果发现，这种玻璃的白色部分在性能上和未处理的部分不同，它在酸中的溶解要快得多。由于有了这种“感光过程”，便可以对感光玻璃采用化学处理方法，大量地生产各种用途的制品。

感光玻璃薄片在高于玻璃軟化溫度的溫度中呈暗褐色，硬度保持不变。經過再加热后，結構发生根本的物理变化，由非晶体轉变为类似陶瓷的晶体材料。这种材料的电学性质优异，强度为透明玻璃的三倍，軟化溫度也較高。它是在1953年发明的，那时叫“光敏微晶玻璃”（Photoceram）。后来发现，加热制度对光敏微晶玻璃中微晶体的大小和密度有影响。因此，进行了通过热处理来控制晶体成长的試驗，結果制成了現代的微晶玻璃——“热敏微晶玻璃”（Pyrocera^m）。

同玻璃的組成一样，微晶玻璃的組成也是多种多样的。因此，可以制取几百种結晶化合物，用来生产不同性能的产品。通过控制晶体的大小和形状，可以制取具有預定力学性质、电学性质和化学性质的微晶玻璃。目前已經生产一千多种特种組成的微晶玻璃，其数量仍在繼續增加。

現在已經在生产微晶玻璃管子、板材和炊事用具。

据报导，目前已經找到比較廉价的物质来代替貴金屬

(金和銀)作晶核劑，同時玻璃也不需要紫外線輻照，從而大大地簡化了微晶玻璃的生產過程。

鑑於從最初到現在，一直是用感光玻璃來製造微晶玻璃的，二者有密切的聯繫，因此，本書介紹了有關感光玻璃的一般知識、生產方法和化學組成。其中有許多問題，特別是關於用銅和其他廉價物質代替貴金屬作晶核劑，對於目前制取微晶玻璃很有意義。本書還介紹了感光玻璃與微晶玻璃中晶核形成和晶體成長過程的理論和實踐經驗，以及微晶玻璃的組成、生產方法和用途。

А.И.別列日諾依

目 录

序言

前言

第一章 感光玻璃	1
第一节 概論	1
第二节 感光玻璃和微晶玻璃的核化过程	9
第三节 感光玻璃的化学組成、生产方法和用途	37
第二章 热敏微晶玻璃	60
第一节 微晶玻璃的生产工艺	62
第二节 微晶玻璃的成型方法	70
第三节 微晶玻璃的性质	71
第四节 微晶玻璃的用途	81
第五节 苏联和罗马尼亚的研究情况	94
結論	101
参考文献	104

第一章 感光玻璃

第一节 概 論

1947年6月，康宁玻璃公司发表了一篇关于制造成功感光玻璃的报导。所谓感光玻璃，是指含有某些添加剂的普通硅酸盐玻璃，这些添加剂能使玻璃經紫外线照射和热处理后呈现出感光影象。但是不能将这种感光现象与某些玻璃在阳光或其它紫外线光源照射下的变色现象即所谓“曝光变色”混淆起来。后者的色变不是很深的，同时生成色调的速度要比玻璃着色快得多。曝光变色的全部效应是可逆的，稍行加热即会消失，但要完全恢复原始玻璃的各种性质，需要加热到400~500°C。

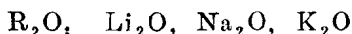
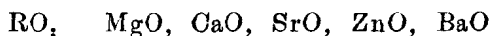
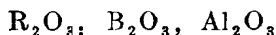
玻璃的感光性，是由于玻璃中所含的一些不同氧化程度的金属离子能够形成活性中心（即晶核）而引起。晶核在以后的热处理过程中凝聚成胶体大小的金属粒子。这种玻璃可能产生胶体着色，着色强度比一般玻璃的曝光变色大得多。由于这个过程是使晶核凝聚成胶体大小的粒子，所以在加热时是不可逆的，而曝光变色只有电子的迁移，其效应则是可逆的。但是在相当高的温度下持续加热时，胶体粒子会溶解于玻璃中，而使影象消失。消失影象后，玻璃可以用来制取其它影象。

感光玻璃有两类，一类是金属着色的感光玻璃，其影象是着色而透明的，含有亚微金属粒子；一类是不透明的感光玻璃，其影象是透光的（或乳浊的），含有显微非金属晶

体。这两类玻璃中的影象都是立体的。

一 玻璃组成的特点

感光玻璃的组成除了含少量添加剂,如感光金属,光敏剂和热还原催化剂外,与普通硅酸盐玻璃相同。多数硅酸盐玻璃在加入适量的感光剂之后都可以变成感光玻璃。但是,如果玻璃中含有大量的铅或其它能强烈吸收紫外线的物质则属例外。为了保证必要的感光性,玻璃中 R_2O 氧化物的含量不得低于5%。下列各种氧化物在玻璃中占15%时不会影响感光性:



硼酸盐和磷酸盐玻璃不适于制造感光玻璃,因为这两种玻璃在熔体冷却或玻璃再加热时会自发着色。制造感光玻璃需要采用纯度较高的原料($Fe < 0.05\%$; $TiO_2 < 0.02\%$)^[1],这是玻璃的透紫外线性所要求的。

Au、Ag或Cu是最重要的感光金属。Pd本身并不能感光,但在有Au、Ag或Cu存在的条件下,它能被活化,而改变色调,使应该染成红色的玻璃变成灰色。司徒基^[2]认为,含Au或Ag的玻璃应当在氧化气氛中熔制;而含Cu的玻璃应当在弱还原气氛中熔制。

作为热还原剂的是一些多价离子的化合物,如锡或锑的化合物。含有极微量的多价离子化合物(约0.02%),能增强金属在热处理过程中的着色能力。如果含量过多,则会自发着色。Sn或Sb的化合物虽然可以缩短制取潜影所需的紫外线照射时间,但同时也会降低它的显明度。

与热还原剂不同,光敏剂的感光效应是由于强力紫外线

对它作用的结果。光敏剂的作用是提高金属对被吸收波长的射线的感光性，或者在不损失显明度的条件下加速感光过程。铈是一种最重要的光敏剂。 CeO_2 的实际含量不应超过 0.02%。

二 感 光 过 程

玻璃的感光过程很简单，它分为曝光和显影两个阶段。曝光是使玻璃受到波长为 300~350 毫微米的离子射线或紫外线的照射。显影是在热处理过程中将玻璃加热到稍高于退火温度时产生的。不需要定影，因为玻璃在冷却到室温以后，只要不再加热到高温，影象就保持不变。在玻璃的退火温度中，显影最慢，需数小时；在退火与软化之间的温度中，速度一般，约 1 小时；而在软化温度中，最快，只需 8 分钟。玻璃的颜色同曝光有关。在含 Au 和 CeO_2 的银玻璃中，作为强烈曝光特征的橙黄色和红色要比紫红色和天蓝色增长得快。着色度随着着色剂浓度增大、温度提高、曝光时间延长而逐渐地增到最大值。影象的深度也是随着曝光时间或曝光度的增加而加深的。

光源必须能产生 300~350 毫微米波长的射线。也可以采用 X-射线或 β -射线。一般采用 60 安培 50 伏电弧。采用水银石英灯或镉石英灯或利用日光也都可以。

加热设备是根据生产规模的大小进行选择的。对加热设备的主要要求是能将整个玻璃制品从室温均匀加热到 650°C 和在窑炉中能够进行有效的温度控制。在实验室中可以采用马弗炉。

三 潜 影

潜影只有在它显出后才能被发现。随着潜影的形成，玻

璃伴随对紫外光或可见光的吸收发生了不大的变化。但实际上又不能根据这种变化来确定潜影是否形成，因为在有些情况下不含感光金属的玻璃也可能产生同样的变化。

感光玻璃，象大多数玻璃一样在阳光或离子射线的照射下会改变颜色。含Ag或Cu的感光玻璃对中波紫外线（300~370毫微米）有较宽的吸收带（这是Ag或Cu化合物的特征），呈淡色。含Cu玻璃呈淡灰蓝色；含Ag玻璃呈淡黄色。测量含Au玻璃对光谱的吸收情况，没有发现金化合物的吸收带。

含Cu玻璃和含Ag玻璃，只有用Cu化合物与Ag化合物能吸收的紫外线照射后，才能产生潜影。没有光敏剂的含Au玻璃，只有用玻璃中其它组分能吸收的254毫微米以下短波紫外线照射后，才能产生潜影。如果在含Au玻璃中引入Ce化合物，就可以使玻璃在受到Ce离子能吸收的350毫微米射线照射后，产生潜影。

还研究了在不同温度中的保温时间和加热速度对玻璃潜影的影响。从液态空气温度至580°C的温度范围内，没有发现任何重大的变化。影象总是当玻璃在上述温度范围内保温再加热到显影温度后显现出来。但是，如果将玻璃在600°C以上温度中保温，即使曝光度超过正常曝光度的50倍，也不能产生潜影和明影。

如果将含0.01% Au和0.049CeO₂的感光玻璃经过紫外线照射后急剧加热，例如将1毫米厚的玻璃片浸入600°C以上温度的熔盐浴中，潜影就会遭到破坏，并且在以后的加热过程中不再出现。而将同样的试件缓慢地加热到上述温度就会产生影象。有一次，在玻璃继续加热到熔化温度（1150°C以上）时，显出的影象也没有消失。潜影在高温中遭到破坏时产生热萤光现象。这种现象对于潜影形成理论的发展是极为重要的。

將經紫外线照射过的含Au的玻璃薄片經過陈化(在黑暗处放置一年)后, 再进行热处理, 也会得到正常的影象。

含Au的玻璃薄片0.02539毫米在高频电场(1~2伏特, 10~100兆赫芝)中进行紫外线照射, 对潜影没有明显的影响。經過正常曝光的玻璃薄片在这种电场中显影, 也没有任何变化。

四 显 影

潜影的显出时间同温度、玻璃粘度、感光金属的性质及其在玻璃中的状态有关。而感光金属在玻璃中的状态又决定于热还原剂和被紫外线激活的程度。显影的最低温度范围是从比含Ag玻璃退火温度低100°C开始到比含Cu和含Au玻璃的退火温度低20°C为止。显影的最高温度实际上受到比玻璃退火温度高的变形温度的限制。按照指数定律, 显影时间随温度升高而缩短。图1所示为正常显影时间—温度关系和粘

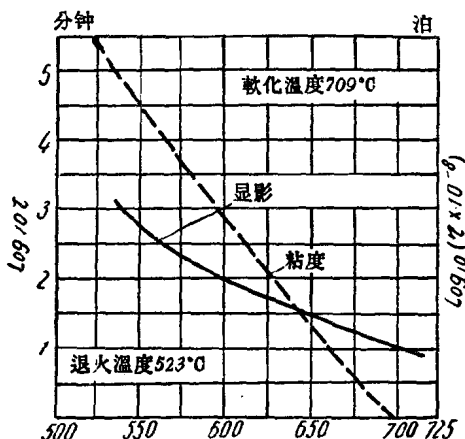


图1 正常显影的时间—温度关系和粘度—温度关系

1103558

度—溫度关系。在玻璃的軟化溫度为 710°C ，退火溫度为 525°C 时，平均显影溫度在 580°C 到 680°C 之間。而在含有热还原剂作为光敏剂的玻璃中或在强烈曝光过的玻璃中，平均显影时间在 $10\sim 60$ 分钟以內。

大家知道，金属着色玻璃中的着色剂含有亚微金属粒子。司徒基^[3]通过X射线分析証明，在經過曝光和热处理后着色的金紅玻璃区中含有晶态金，而在其相邻的未經照射但經過热处理的无色玻璃区中，却没有能說明有晶态金存在的任何象征。

金属粒子非常小，能产生很大的散光作用。在某些情况下，金属粒子可能在玻璃中分布成原子状。而在影象中不含晶粒，它的光学性质是均匀的，并且是透明的。

五 感光乳浊玻璃

为了在感光玻璃中形成晶体，采用Au、Ag或Cu的粒子作晶核。

在一定条件下，有些热力学不稳定的玻璃能析出某种结晶相。但是，析晶过程受到玻璃高粘度的阻碍。如果在玻璃中有控制地、局部地加入金属顆粒，則在感光过程中，在这些玻璃区中可能产生结晶，而玻璃的粘度阻碍整个試样结晶，結果获得感光影象。在大多数情况下，晶体是透明而无色的(顏色受金属的影响)，但其折射率与玻璃不同。为了防止玻璃着色，而保持晶核形成的能力，可以降低金属的浓度。在这种情况下，得到的影象是白色的，具有輕微的散光性。

六 感光过程的理论

对于玻璃中是否存在Au、Ag和Cu离子的問題，有着两

种不同的见解。一部分人认为，金以 Au^+ 或 Au^{3+} 的离子状态溶解于熔融的玻璃中，同时在低温热处理过程中，由于受到还原剂的作用， Au^+ 离子被还原成金属，生成红玉色。另一部分人却认为，金最初以无色的原子状态溶解于玻璃中，在玻璃冷却后生成金属态金的过饱和溶液，这时仍然是无色的，但是已含有核子状大颗粒金粒。再加热会使这些颗粒长大和使玻璃着色。

玻璃的颜色决定于感光金属的浓度和溶体的氧化程度。在所有的情况下，金属浓度高和强还原气氛会促使金属析出；反之，金属的浓度低和氧化条件会妨碍金属的析出。多价离子和硝酸盐可使玻璃在熔化温度中保持无色，而在其冷却或加热时着色。强还原剂可使全部金属化合物还原成金属沉淀下来。

司徒基通过试验^[1]证明，不含还原剂的和在氧化气氛中熔制的含 Au 玻璃，即使冷却到室温和再加热后仍然保持无色。但是，只要引入强还原剂，不论是在熔制玻璃前加在配合料中，或是在熔化时加入熔融的玻璃中，还是在 $700^{\circ}C$ 时用氢对熔制好的玻璃进行处理，都会引起 Au 的析出。有多价离子的存在，即可获得预期的结果：玻璃在熔化温度时保持无色，而在冷却或加热时着色。司徒基解释，这一过程是可溶性的 Au 离子被还原成不溶解的金属的结果。这样，金在氧化状态下溶解于熔融的玻璃中，所以只要 Au 保持氧化状态，玻璃始终是无色的。只有产生某种变化形成还原条件时，才会生成游离金属，使玻璃着色。多价离子化合物在低温中起还原剂的作用。这种见解也适用于含 Ag 和含 Cu 的玻璃。如果在玻璃中没有还原剂，则玻璃在冷却到室温和再加热后，玻璃中的金属可以保持离子状态，此时玻璃是无色

的。在这种玻璃中的金属离子对光化还原作用是很敏感的。

根据司徒基的研究^[3]感光玻璃在紫外线照射前的原始状态如下：Au、Ag或Cu的离子均匀地分布在碱性的固态玻璃溶液中。在这些离子中，还有离子增敏剂，即Ag或Cu的化合物，这些化合物經紫外线照射后，成为可溶性金属化合物的还原剂。玻璃在室温中是固体，其离子或原子是不会移动的，而电子的活动也仅局限在相当于原子半径几倍大小的范围内。玻璃中其余的组份除能影响金属或增敏剂的氧化状态或能吸收紫外线外，一般是不起作用的。

有人认为潜影中含有光电子和金属离子。光电子是由Ag、Cu、Ce、Ti等感光离子发射出来，被邻近的俘获中心所俘获，处于介稳激发状态；金属离子可以在俘获光电子后变为中性原子。金属离子或玻璃网格中的某些“结构”缺陷都可以成为俘获中心。室温时，玻璃刚性大，无论是静电场或是离子结构都不可能重新排列到新的平衡状态。从而，在达到较高温度（使玻璃粘度降低）以前，利用光电子使金属离子还原成原子状态的光化反应不会结束。结果玻璃在高温中曝光，或是曝光后在瞬间急速加热到高温，强烈的热振动就会破坏潜影。此时，激发的电子在瞬间回到发射该电子的离子中去，恢复到最初的平衡状态。而在此以前，扩散过程提供了与其它离子发生反应的机会。这种潜影形成机理的概念可以用被俘光电子的存在（被俘光电子的存在也决定着玻璃的热荧光性质）和潜影在迅速加热或在高温曝光时的消失来证明。

加热时的显影过程包括两个阶段：金属离子俘获光电子后形成中性原子和通过金属粒子的简单共生或金属离子沉积到金属粒子上（多余的电子向金属粒子移动），使金属粒子长