

光色玻璃的 X 射线小角散射研究*

印保忠 沈菊云

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

提 要

用 X 射线小角散射 (SAXS) 研究了光色玻璃中卤化银微晶尺寸同热处理温度的关系。发现在 490°C 以下热处理的玻璃, 同原始玻璃一样, 没有明显的散射。但由银含量仅为 0.3 (重量%) 的玻璃能观察到散射干涉现象正说明银离子被富集在分散的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 液滴之中。从高温处理后冷却到 440°C 再快冷到室温的玻璃, 其卤化银颗粒的尺寸比直接淬冷到室温的玻璃要大, 后者约为 110 Å。玻璃中加入 ZrO_2 后, 使卤化银颗粒尺寸达到近乎 200 Å。基体玻璃中的液-液分相, 由于分散相与连续相之间的电子密度差太小, 难以对其 SAXS 强度作定量处理。

一、引 言

光色玻璃中悬浮的卤化银微晶粒子必须长大到一定的尺寸范围才呈现良好的光色性。基于卤素和银离子富集于玻璃分相后的微不均匀液滴相中, 因而相对地提高了它们的浓度, 这就使我们能用大角 X 射线衍射的线宽法测量出 $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ 固熔体微晶的尺寸^[1]。随着研究的深入, 发现玻璃需在特定的热处理温度和冷却速率下处理才能具有灵敏的光色性^[2], 众所周知, 玻璃在热处理过程中发生的诸如液-液分相, 以及卤素和银离子的集聚, 成核和长大等复杂过程, 是从近平均相, 不稳定的淬冷结构向介稳、多相结构的转变过程, 尤其适宜于用 X 射线小角散射进行研究。可以说, 凡近代的玻璃 X 射线小角散射研究都是致力于材料的分解, 分相和结晶过程的动力学问题。

在不含光敏剂的底玻璃中, 由于分相后的微液滴相和基体相之间的电子密度差太小, 散射强度很弱, 所以在本工作所采用的实验条件下, 测得的强度数据不能进行精确的定量计算。因而, 我们用分割分布函数法^[3]处理了实测的多分散系光色玻璃的散射强度, 测定了 $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ 固熔体微晶粒子在生长过程中的尺寸变化和粒度组成百分数, 而对底玻璃的分相过程就不在这里作深入的讨论。

二、基本 原理

对一稀疏的颗粒系统, 其散射强度为各个粒子的散射强度之和:

$$I(K) = \sum_i M_i I_e N_e^2 \phi^2(KR), \quad (1)$$

式中 M_i 是半径为 R_i 的颗粒数, I_e 是单个自由电子的散射强度, N_e 是颗粒内的总电子数

收稿日期: 1983年2月10日

* 本文曾在 1983 年 7 月 4~9 日于西德汉堡召开的 XIII 届国际玻璃会议上宣读。

或相应于与同体积的颗粒外介质的电子数差, $\phi(KR)$ 是散射函数, 对电子密度呈球对称分布的颗粒其式为^[4]:

$$\phi(KR) = \frac{\int_0^K 4\pi r^2 \rho_e(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr}{\int_0^K 4\pi r^2 \rho_e(r) dr} \quad (2)$$

式中 R 是颗粒的半径, $K = \frac{2\pi\epsilon}{\lambda}$, ϵ 是散射角, λ 是 X 射线波长, $\rho_e(r)$ 是 r 处的电子密度。可见, (2) 式的分母即为 N_e , 故 $\phi(KR)$ 相当于颗粒中平均一个电子的散射因子, 若为电子密度分布均匀的球形颗粒, 则

$$\phi(KR) = \frac{3}{(KR)^3} (\sin KR - KR \cos KR) \quad (3)$$

考虑到实际测量中, 狭缝高度对散射强度的畸变, 并引入以重量为权的粒度分布函数 $W(R)$ 来表征颗粒系, 则(1)式为:

$$J(K) = C \int_{-\infty}^{\infty} F(t) dt \int_0^{R_n} W(R) R^3 \phi^2 \left(\sqrt{K^2 + \left(\frac{2\pi t}{\lambda}\right)^2} R \right) R dR, \quad (4)$$

式中 C 是综合常数, R_n 是颗粒系统中最大的颗粒半径, $F(t)$ 是狭缝高度的权重函数, 其形式可由实验测定。

为从 $J(K)$ 求出 $W(R)$, 将 $0 \sim R_n$ 的粒度范围按对数标尺分割成相等的 n 份; 并选合适的 n 个点测量强度, 得到 n 个 $J(K)$ 。于是, 积分方程式(4)转化为下列 n 元线性方程组:

$$J(K_j) = \sum_{i=1}^n a_{ji} W_i \quad (j=1, 2, 3, \dots, n), \quad (5)$$

式中

$$a_{ji} = C \int_{-\infty}^{\infty} F(t) dt \int_{R_{i-1}}^{R_i} R^3 \phi^2 \left(\sqrt{K_j^2 + \left(\frac{2\pi t}{\lambda}\right)^2} R \right) R dR, \quad (6)$$

a_{ji} 为线性方程组系数, 对一定的准直系统和特定的测量角度, 可通过数值积分法逐个算出。这就得到常系数的线性方程组。只需求出该系数方阵的逆方阵, 就可写出各个 W 的解。若取矩阵形式的表达式, 则

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W_1 \\ W_2 \\ \vdots \\ W_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix} \quad (7)$$

(7) 式两边分别乘上 $(a_{ji})_{n \times n}$ 的逆方阵 $(a_{ji})_{n \times n}^{-1} = (b_{ij})_{n \times n}$ 得:

$$W_i = \sum_{j=1}^n b_{ij} J_j \quad (8)$$

同样, 在一定的测量条件下 b_{ij} 是常数。

因此, 只要测得 n 个强度后, 无需对原始数据作任何处理, 即可代入(8)式求出 W , 从而依次求得分布宽度因子, 粒度组成百分数, 平均粒度和比表面积。

三、实 验

1. 试样制备

用于研究的玻璃具有表 1 所示的组成(重量%)。按光学玻璃熔制规程制成均匀玻璃,然后磨成二面抛光的小片在下列温度处理 2 小时: 490°C, 520°C, 560°C 和 640°C, 并立即在空气中淬冷, 或于 640°C 后随炉冷却到 440°C 保持 20 分钟, 再在空气中淬冷。

表 1 玻璃的组成(重量%)

Table 1 The compositions of glasses (wt. %)

编 号	氧 化 物					光 敏 剂					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	Ag	F	Cl	Br	CuCl	CdO
1	59.50	9.47	20.48	10.55		0.3	1.2	0.6	0.3	0.016	0.10
1 ^a	59.50	9.47	20.48	10.55							
2	51.70	8.70	17.70	10.50	11.50	0.30	1.2	0.6		0.03	
3	58.30	8.70	17.70	10.50	4.70	0.30	1.2	0.6		0.03	
4	62.94	1.47	27.26	8.33		0.30	1.2	0.6	0.3	0.016	0.10

本实验所用 SAXS 试样为 22×15×0.1mm 薄片, 其厚度为相应 X 射线吸收系数的倒数 $1/\mu_0$ 。

2. SAXS 仪器及测量方法

用 Kratky 准直系统的小角测角仪测量散射强度, 狭缝宽度分别为 70 μ 、0.3 和 0.05mm、 $c_0 K_{\alpha}$ 辐射、35kV、40mA、定时 100 秒, 首先将试样放在试样架上, 以闪烁计数器连接线性放大器和脉冲高度分析器进行测量, 从 $\epsilon=4.87$ 分开始, 分成 10 个点, 逐点记录到 $\epsilon=136.87$ 分, 得到散射强度 I_A 。然后将试样置于第一狭缝前^[5]或固定于计数器前^[6], 测定在同样角度时的背景强度 I_B , 二者相减, 消除了狭缝的寄生散射、空气散射、宇宙射线和本底噪音等, 得到试样的纯散射强度。每个试样在测量前后均需对测角仪作“0”点调整, 以保证测量的精度。测量的数据由仪器自动打印在记录纸上。在大角域的最后一个测量点, 实测的散射强度偏高, 我们基于 Porod 公式用作图法进行修正。

3. 透射电子显微镜观测

透射电镜用的试样是 $\phi 3 \times 0.015$ mm 薄膜, 用 Ar 离子在 15~20° 之间轰击减薄, 使观测区的厚度小于 1000 Å, 可用于直接观测。

四、结果与讨论

1. 银离子的作用

图 1 为 No. 1 玻璃在指定温度处理之后几个代表性的散射强度曲线。在小角域出现的“肩状”线形, 说明散射粒子间存在干涉效应, 具有较小粒度卤化银微晶的 a 和 b 最为明显。

但因处于 490°C/2h, 处理的试样未能测得可作定量计算的散射强度, 因此玻璃在 T_g 点温

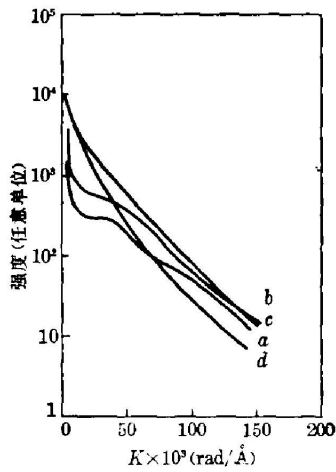


图 1 No. 1 玻璃在不同温度热处理后
淬冷到室温的散射强度曲线
a—520°C/2h; b—560°C/2h; c—640°C/2h;
d—640°C/2h, 440°C/20 分

Fig. 1 The curves of scattering
intensity of glass No. 1 at various
heat-treating followed by quenching
to room temperature

度附近处理, Ag 离子尚未明显地集聚。随着温度的升高, Ag 和卤素离子开始集聚和成核, 使卤化银微晶逐步长大。SAXS 再一次表明, 尽管银的浓度仅为 0.3 (重量%), 但富集在液滴相中^[4], 并非均匀分布的, 在该区相对地就有较大的浓度。故卤化银微晶尺寸小时, 因数量较多, 距离较近, 呈现明显的干涉效应, 而 c 和 d 试样则由于微晶长大, 数量减少, 距离扩大, 降低了干涉现象。当散射强度曲线存在明显的干涉效应时, 则用逐级切线法即 Guinier 斜率法^[6]和逐级对数图解法^[5]都难以计算试样中散射粒子的平均粒度。目前, 通常研究玻璃分相的文章^[6, 7], 都是舍去小角域的干涉部分, 近似地按 Guinier 斜率从散射强度曲线计算液滴或微晶的平均尺寸, 并且仅作相对比较。因此, 我们用分割分布函数法计算了光色玻璃中卤化银微晶的粒度组成百分数和平均粒度。从表 2 No. 1 玻璃的结果说明, 卤化银微晶需在高于 490°C 的温度才能形成, 且随着温度升高而长大。由于银离子在微晶生长时有个扩散过程, 则在微晶粒子的周围存在着浓度梯度, 有一定厚度的扩散边界^[8, 9], 这就使得大角域的最后一点实测强度值出现偏高的现象。

表 2 No. 1 光色玻璃中 Ag(Cl, Br)S. S. 微晶的粒度组成(权重%)和平均粒度

Table 2 The size frequency (wt. %) and average size, \bar{D} (Å),
of Ag(Cl, Br) S. S. crystallites in photochromic glass No. 1.

热处理条件	粒度组成 (%)										平均粒度 \bar{D} (Å)
	20~40	40~60	60~85	85~120	120~170	170~250	250~360	360~520	520~760	760~1100	
490°C 2h 室温											
520°C 2h 室温	29.3	42.6	0	25.7	0	0	1.0	0.3	1.1	0	70
560°C 2h 室温	30.4	18.2	47.8	0	0	0.8	0.3	0.2	0.5	1.8	77
640°C 2h 室温	8.7	28.0	27.9	16.3	5.7	7.1	2.3	1.8	1.7	0.5	110
640°C/2h 440°C/20'	8.1	6.2	23.4	18.9	16.2	12.3	7.8	2.9	3.1	1.1	157

我们测量了 No. 1° 不含光敏剂的玻璃在同样热处理条件下的 SAXS, 图 2(a) 是 No. 1° 玻璃(断面, 复型)照片, 从电镜照片(图 2(a))已能看到分相结构, 但由于不存在银离子, 液滴相和周围基体相之间的电子密度差太小, 散射强度很弱, 不能作定量处理。为了研究玻璃的分相, 有人在玻璃中添加少量的 PbO^[6], 或以含有 PbO^[7, 8] 组份或 ZrO₂^[9] 组份的玻璃

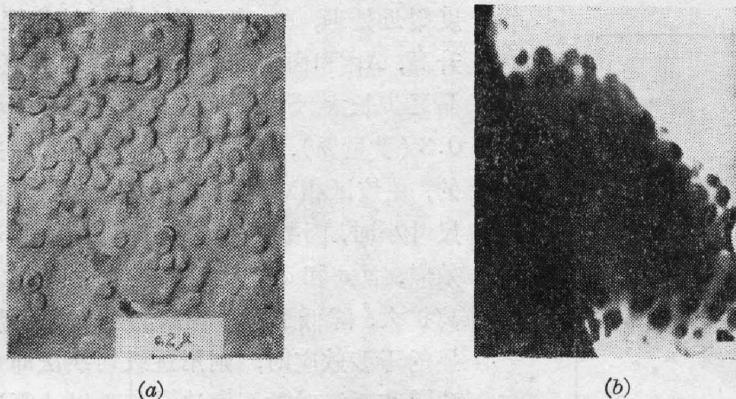


图 2 在 640°C/2h 处理玻璃的 TEM 照片
(a) No. 1° 玻璃(断面,复型) (b) No. 2 玻璃(透射,30,000×)

Fig. 2 Electron micrographs of the glasses after heat treatment at 640°C/2h.

作为研究对象,以增加二相间的电子密度差,并延长记数时间。玻璃内含有 Ag 后,二相结构的衬度差就明显了(见图 2(b))。图 2(b)是 No. 2 玻璃透射、放大 30,000 倍照片。

从表 2 还可看出,玻璃经 640°C/2h 随炉冷到 440°C/20' 之后,再在空气中淬冷,生成的微晶就比直接从高温放入空气中淬冷的大,前者为 157 Å,后者仅 110 Å。固然,前者的卤化银微晶会保持一定的缺陷,使玻璃有灵敏的光色性^[9],但尺寸较大也许是更为重要的因素。

2. ZrO₂ 组份的作用

底玻璃的组成在本工作的范围内变动,对玻璃的光色性没有明显的影响,只是 ZrO₂ 组份才有显著的作用。从图 3 可以看出,加入 ZrO₂ 后,Zr 离子可能优先地进入液滴相或基体相中,提高了电子密度差,使玻璃的散射力增强,并且在同样的热处理条件下,能使微晶长得较大。以表 3 的数据为例,无 ZrO₂ 的 1-d 试样生成的微晶粒子尺寸是 157 Å,而 ZrO₂ 含量为 4.7% 的 3-c 试样在同样条件下生成的微晶长到 191 Å,因而提高了玻璃的光色性灵敏度。但继续加入更多的 ZrO₂ 后,并未见到玻璃有更大的散射强度。试看 No. 2 玻璃的 ZrO₂ 含量达 11.3%,比 No. 3 玻璃的含量大了一倍多,但经 620°C/2h 处理后,尽管前者具有较大尺寸的卤化银粒子(149 Å),但玻璃的 SAXS 散射强度却比具有较小尺寸卤化银粒子(125 Å)的 No. 3 高了很多。这可能是由于过多的加入 ZrO₂,使一部分 ZrO₂ 进入另一相,即相对地均匀分布了,造成二相间的电子密度差降低。

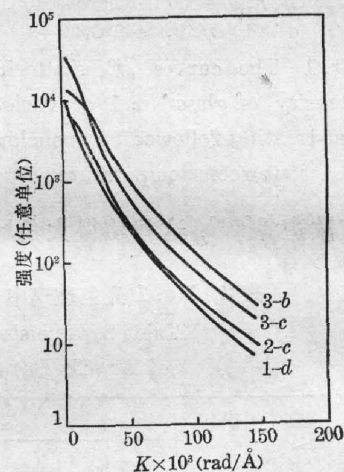


图 3 几种光色玻璃的
散射强度曲线(室温)

- 1-d 640°C/2h, 440°C/20'
- 3-c 640°C/2h, 440°C/20' (ZrO₂, 4.7%)
- 3-b 620°C/2h, 440°C/20' (ZrO₂, 4.7%)
- 2-c 620°C/2h, 440°C/20' (ZrO₂, 11.3%)

Fig. 3 Scattering intensity curves of several photochromic glasses

表 3 几种光色玻璃中 Ag(Cl, Br)S. S. 微晶的平均粒度
Table 3 Average sizes of Ag(Cl, Br) S. S. crystallites
presented in photochromic glasses

编 号	热 处 理 条 件	平均粒度 \bar{D} (Å)
1-d	640°C/2h, 440°C/20', 室温	157
3-c	640°C/2h, 440°C/20', 室温	191
2-c	620°C/2h, 440°C/20', 室温	149
3-b	620°C/2h, 440°C/20', 室温	125

五、结 论

1. 用 X 射线小角散射和电子显微镜研究了光色玻璃在热处理过程中生成的 Ag(Cl, Br)S. S. 微晶的尺寸变化, 以分割分布函数法计算了微晶的大小和粒度组成百分数。不含 Ag 和卤素光敏剂的分相玻璃, 没有明显的散射强度。

2. 加入 ZrO₂ 组份后, 提高了玻璃的散射强度, 并生长出更大的微晶, 使玻璃有更快的褪色速度。但加入过量的 ZrO₂, 玻璃的散射强度又降到近乎原来的水平。

3. 银和卤素富集于微液滴相中。在微晶较小时, 因数目较多, 彼此距离近, 干涉效应明显; 当微晶长大后, 相互的间距扩大, 干涉现象逐步消失。

4. 对于干涉效应严重的体系, 分割分布函数法也难以精确的定量计算, 同时, 在玻璃的分相或成核、长大过程中, 粒子周围存在着一定厚度的扩散边界, 目前也不易处理。因此, 今后需建立合适的模型, 才能更好地研究这些过程的动力学。

本工作得到冶金部钢铁研究院张晋远同志的协助, 特此表示深切感谢。

参 考 文 献

- [1] 印保忠;《硅酸盐学报》, 1982, **10**, No. 1, 70.
- [2] 邱式祖;《硅酸盐》, 1981, No. 2, 47.
- [3] 张晋远等;《钢铁研究总院学报》, 1982, **2**, No. 1, 97.
- [4] A. Guinier, G. Fournet;《Small Angle Scattering of X-Rays》, (Wiley, New York, 1955), Chap. 2.
- [5] 钢铁研究院四室 X 光组;《新金属材料》, 1974, No. 2, 56.
- [6] T. Sakaino, M. Yamane et al.;《Glass and Ceram. Bull.》, 1975, **22**, No. 2~3, 108.
- [7] Aldo F. Craievich;《Phys. Chem. Glasses》, 1975, **16**, No. 6 (Dec), 133.
- [8] G. R. Srinivasan, R. Collella;《Phys. Chem. Glasses》, 1973, **14**, No. 5, 90.
- [9] G. F. Neilson;《J. Appl. Phys.》, 1972, **43**, No. 9 (Sep), 3723.
- [10] J. T. Koberstein; B. Morra et al;《J. Appl. Cryst.》, 1980, **13**, No. 2 (Feb), 34

Study of photochromic glasses by small-angle X-ray scattering

YIN BAOZHONG AND SHEN JUYUN

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

(Received 10 February 1983)

Abstract

The relationship of the size of silver halide crystallites with heat treatment temperature has been studied by means of small-angle X-ray scattering (SAXS). Similar to original glass, an obvious scatter was found in glass treated below 490°C. The behaviour of interference can be seen in the glass with only 0.3 wt. % Ag. It may be suggested that the ions of silver are concentrated in the microheterogeneous drops of the phase dispersive $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. The particle size of silver halide in treated glass which cooled from higher temperature to 440°C and maintained for some time and then quenched to ambient temperature was larger than that in the glass directly cooled to ambient temperature which was only about 110Å. By introducing ZrO_2 into the glass the particle size reached to near 200Å. The liquid-liquid phase separation in the matrix glass was more difficult to determine quantitatively by SAXS because the difference of the electron density between the dispersive and continuous phase is too small.