

PbO-WO₃-P₂O₅-CdO-TiO₂ 系統防 γ 輻射 鉛玻璃的研究

黃惠芝 張耀年

(河北大學)

防 γ 射線鉛玻璃是原子能工業中廣泛應用的一種屏蔽防護材料,一般用作:

1. 原子能反應堆的窺視孔玻璃和透明遮光板;
2. 同位素分離、制備及應用時近距離操作的屏蔽防護玻璃;
3. 醫學上 γ 射線診斷室的內窗及防護玻璃。

本文就我們已作過的工作,分基本防護原理, PbO-WO₃-P₂O₅-CdO-TiO₂ 系統的確定以及熔製、退火過程中新技術的應用等加以介紹,並對這一系統的析晶問題作了進一步的探討。

一、基本防護原理

對 γ 射線的防護,就是用物質來吸收 γ 射線,而物質對 γ 射線的吸收,正是 γ 射線與物質進行光電效應、康普頓效應及電子對生成作用的結果。對單色的狹束 γ 射線的吸收可依照

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1)$$

公式計算。

由於在實際工作中遇到的多是寬束的、多色的 γ 射線,上述公式是否適用需要加以考查。我們知道,如果 γ 射線為多色的、狹窄的,其吸收公式可寫成

$$I = I_0 e^{-\mu_1 d} + I_0 e^{-\mu_2 d} + I_0 e^{-\mu_3 d} + \dots = \sum_{i=1}^{i=n} I_0 e^{-\mu_i d} \quad (2)$$

式中 i 是射線能量的種類。

而對於單能的寬束的 γ 射線尚須加校正係數,則吸收公式為

$$I = I_0 e^{-\mu_1 \rho d},$$

式中 ρ 為校正係數。

如此,多色寬束公式應寫為

$$I = \sum_{i=1}^{i=n} I_0 e^{-\mu_i \rho d} \quad (3)$$

如果設 $\mu_{\text{eff}} = \mu_i \rho$, 則上式寫成

$$I = I_0 e^{-\mu_{\text{eff}} d} \quad (4)$$

實際上 μ_{eff} 正是我們利用多色、寬束 γ 射線進行吸收測量時所求得的有效吸收係數。

由此可見,在實際工作中,我們還是可以應用

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

公式來進行吸收性能計算的,只不過此處的 μ 與公式(1)的 μ 含意有所不同罷了。

根據理論,以吸收係數 μ 表示物質對 γ 射線的吸收能力, μ 值取決於放射源的能量與玻璃各組分的原子序數。

在实际計算时,可用鉛当量或鉛值系数表示物質的防护性能.

$$\text{鉛当量: } d_{\text{鉛}} = \frac{\mu_{\text{玻}}}{\mu_{\text{鉛}}} \times d_{\text{玻}},$$

$$\text{鉛值系数: } \frac{\mu_{\text{玻}}}{\mu_{\text{鉛}}} \times 100\%.$$

根据以上所述,欲提高玻璃对 γ 射綫的吸收能力,必須提高玻璃密度及其有效原子序数.在玻璃中需要引入适当的重金属氧化物.

二、PbO-WO₃-P₂O₅-CdO-TiO₂ 系統的确定

1. 对防 γ 射綫鉛玻璃的要求:

- (1) 密度: 4.77 克/厘米³以上;
- (2) 鉛当量: 0.4—0.5;
- (3) 高能量射綫照射后玻璃不变色;
- (4) 玻璃厚度为 5 厘米时透光度达 95%, 当玻璃厚度为 85 厘米时, 总透光度达 20—30%;
- (5) 无玻璃缺陷(顏色、气泡、条綫、結面等).

2. 磷酸盐系統与硅酸盐系統鉛玻璃的比較:

根据实际应用的要求,在防 γ 射綫鉛玻璃方面,很有必要对新的系統进行研究. PbO-P₂O₅-WO₃-CdO-TiO₂ 系統的玻璃,虽已有初步研究,但并不成熟,仍需进一步进行探討.

茲将硅酸盐系統与磷酸盐系統鉛玻璃性能比較如下:

表 1 两种系統玻璃性能比較

性 能	磷酸盐系統		硅酸盐系統	
	P-5	№260 (美国)	Si-1	pp (美国)
形成剂原子量	P _A = 30.95		Si _A = 28.066	
密 度	5.3—6.5 克/厘米 ³	6.58 克/厘米 ³	4.35 克/厘米 ³	4.94 克/厘米 ³
鉛 值 系 数	Co ⁶⁰ h _v = 1.25 兆电子伏 实测值 = 0.500	$\lambda = 0.12 \text{ \AA}$ 时, 0.420 $\lambda = 0.15 \text{ \AA}$ 时, 0.698	—	$\lambda = 0.12 \text{ \AA}$ 理論值 = 0.4030 实测值 = 0.325
对射綫稳定性	經 3.787 × 10 ⁸ 伦 γ 射綫照射, 顏色无显著变化	暴露在硬 X 射綫作用下, 不变色	—	X 射綫能量为 200 千电子伏, 照射 15 分鍾即变色
顏 色	近无色透明, 厚度为 0.5 厘米时	淺黄綠色	黄綠色	淡黄色
折 射 率	1.6581	折射指数 $n_D = 1.9929$	—	$n_0 = 4.941$
透 光 度	厚度为 0.5 厘米 透白光 92%	—	—	—
化学稳定性	良	良	表面易起膜	良
析 晶 傾 向	較易析晶			析晶傾向小
熔 融 温 度	900℃	1350℃	950℃—1100℃	1250℃
对坩堝腐蚀性	較小		較严重	

从有关文献的分析可以知道,硅酸盐系统铅玻璃化学稳定性好,析晶倾向小,制造简单,但其吸收性能及对辐射稳定性较差。美国 PP 型玻璃在 γ 射线能量为 200 千电子伏时照射 10—15 分钟就使颜色变深。PbO-WO₃-P₂O₅-CdO-TiO₂ 系统玻璃是一个新的类型,其密度大,铅值系数高,对射线的稳定性高,但是配料工序较繁杂,析晶倾向较大。这些缺点必须在今后研究过程中设法克服。

3. 玻璃组分的选择:

- (1) 因 $A_P > A_{Si} > A_B$ (A 为原子量)
 $Z_P > Z_{Si} > Z_B$ (Z 为原子序数)

故选用 P₂O₅ 为玻璃形成剂。

- (2) 为增加玻璃密度而加入重金属氧化物,如 Pb₂O₄, WCl₃, Bi₂O₃, BaO, Ta₂O₅ 等。
 (3) 为使玻璃具有较高的辐射稳定性,加入离子半径小的阳离子,如 W⁶⁺(0.66 Å), P⁵⁺(0.34 Å), 及某些多变价氧化物如 As³⁺, Sb³⁺, Co²⁺, Cr³⁺ 等。
 (4) 为使玻璃澄清而加入氧化剂和澄清剂,如 Sb₂O₃, As₂O₃, KNO₃ 等。

三、实验部分

1. 原料 由于对玻璃的透亮度要求较高,故原料必须纯粹,不得掺入有害于光线透过的杂质。如红丹粉是玻璃的主要成分,要求 Pb₂O₄ 和 PbO 总含量达 99.8%,其中 Pb₂O₄ 含量则必须在 95% 以上,Fe²⁺ 不能超过 0.05%。H₃PO₄ 是玻璃形成剂 P₂O₅ 的原料,要求磷酸含量达 85%,Fe²⁺ 不得超过 0.1%。其他原料均以化学纯的较好。

2. 玻璃的熔融与退火 因铅玻璃的熔制与一般平板玻璃的工艺过程大致相同,故从略。仅就在玻璃熔融及退火过程中应用强化器流¹⁾新技术加以介绍。

在研究过程中,我们采用了强化器,使整个熔制时间缩短了 1/2,温度降低了 100°—120°C。通入强化器流主要起了搅拌作用,增加了分子间接触的机会;同时也可能降低了分子的活化能,从而加速玻璃化。得到了澄清效果良好的玻璃。

退火是制造玻璃的重要步骤之一,必须正确掌握退火曲线,首先测得其软化点为 340°C,则退火炉温度在 200°C 以上。当浇注 11 × 7.5 × 3 厘米³ 厚度玻璃时,成型后立即推入退火炉,并通入强化器流 15 分钟,然后按退火曲线速度进行退火(见图 1)。如玻璃厚度增加,起

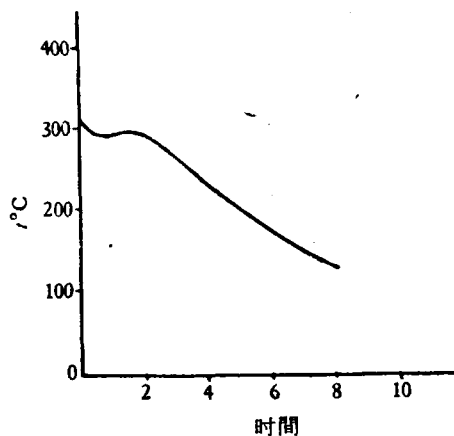


图 1 [(p-5-6)₈] 退火曲线

1) 强化器流通入玻璃液以前,必须先进行空气过滤,以防带入杂质。

始降溫速度要在 5°C/小時，以防止玻璃破裂。

強化器的種類和通入的位置以及爐膛形狀都能影響玻璃的退火效果。

應用強化器流制出了規格為 20 × 30 × 1 厘米³，12.5 × 8.5 × 3.5 厘米³，10 × 7 × 7 厘米³ 玻璃磚及 $\phi = 20$ 厘米的圓形玻璃板。機械強度一般能達到使用要求。

四、析晶問題的討論

因 PbO-WO₃-P₂O₅ 系統的玻璃析晶區域較大，故在成型退火過程較易失透。

1. 析晶現象：

(1) 在實驗中遇到以下幾種失透情況：

i. 在澆注時有三種晶型：

- (i) 玻璃中懸浮樹枝狀白色晶體；
- (ii) 玻璃中部或表面布滿球狀白色晶體；
- (iii) 玻璃底部呈一片乳白色析晶。

ii. 當退火溫度超過軟化點或恆溫時間過長則玻璃全部失透。

(2) 為進一步了解玻璃的全部析晶過程而設計了如下實驗：

i. 按普魯馬特失透爐原理改裝的儀器裝置(如圖 2)。

ii. 操作手續：按圖示進行安裝後，放入欲測定的玻璃，用變壓器調節，以 10°C/分平均速度升溫至 740°C，使玻璃全部熔化。然後以 5°C/分的平均速度降溫。玻璃變化情況如圖 3 所示。

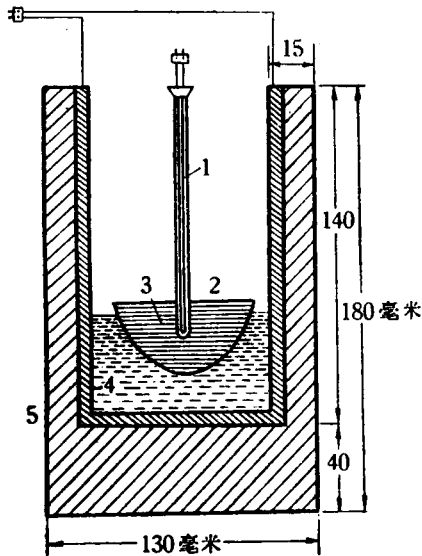


圖 2 土失透爐

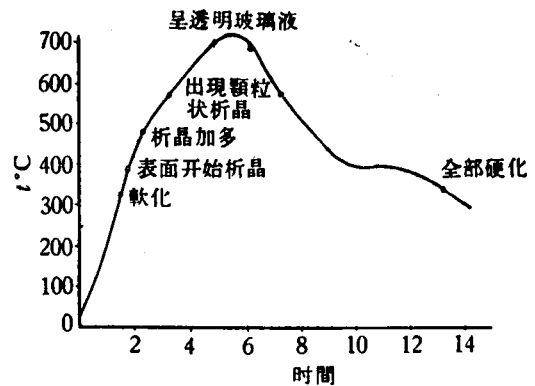


圖 3 玻璃析晶圖

iii. 測定結果：

- (i) 當系統溫度以 5—10°C/分之平均速度上升時，玻璃在 360°C 時析晶；
- (ii) 當系統以 20°C/分或 30°C/分平均速度降溫時，玻璃分別在 680°C 和 620°C 開始出現顆粒狀析晶；
- (iii) 如使玻璃由固態轉至液態，再由液態轉為固態，玻璃析晶範圍在 360°C—680°C 之間。

2. 析晶原因:

(1) 析晶的根本原因在于化学组成, 我们认为 $PbO-WO_3-P_2O_5$ 系统中各化学成分很易化合, 可能生成 $PbHPO_4$, $PbWO_4$, $CdWO_4$, $Cd_3(PO_4)_2$ 以及少数复盐;

(2) 从物理过程看, 主要决定于晶核数目、晶核生长速度及粘滞系统。

- i. 若过冷却小时, 产生珍珠状结晶;
- ii. 当过冷却极甚时, 引起混浊现象;
- iii. 坩埚被腐蚀掉部分成为晶核而引起核晶;
- iv. 原料中杂质和配料不均匀都会引起析晶。

3. 克服析晶的办法:

(1) 根据成型系统温度跃过析晶范围使晶核来不及生长的原理, 我们做了多次试验, 发现两种情况:

i. 在浇注温度为 $820^{\circ}C$ 、成型模子温度为 $150^{\circ}C$ 、室温为 $26^{\circ}C$ 的条件下, 浇注 3 厘米厚的玻璃时, 温度和时间变化曲线较为平滑 (图 4b), 析晶区域为 $360^{\circ}C-480^{\circ}C$ 。

ii. 在浇注温度为 $750^{\circ}C-760^{\circ}C$ 、成型模子温度为 $21^{\circ}C-28^{\circ}C$ 、室温为 $20^{\circ}C$ 的条件下, 浇注 2—7 厘米厚的玻璃时, 温度和时间变化曲线的拐点很明显 (图 4a), 玻璃不析晶;

(2) 解决析晶的根本办法还是改变玻璃组成, 我们试验了 17 种元素的氧化物对析晶的影响, 结果见表 2;

(3) 操作时注意保持清洁, 并注意减轻对坩埚的腐蚀;

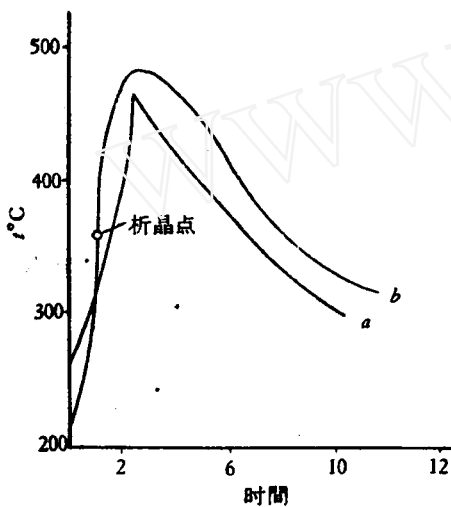


图 4 玻璃成型析晶对比曲线

表 2 各元素对铅玻璃析晶情况的影响

氧化物	加入量 %	软化点	析晶温度	现象
Li_2O	0.2	$410^{\circ}C$		无色透明
Na_2O	0.2	$370^{\circ}C$	$540-590^{\circ}C$	无色透明
K_2O	0.2	$420^{\circ}C$	$520-620^{\circ}C$	无色透明
Ag_2O	0.2	$410^{\circ}C$	$490-590^{\circ}C$	无色透明
Cs_2O	0.2	$400^{\circ}C$	$510^{\circ}C$	无色透明
MgO	0.2	$485^{\circ}C$	$540-550^{\circ}C$	无色透明
CaO	0.2	$430^{\circ}C$	$492-520^{\circ}C$	色无透明
ZnO	0.2	$440^{\circ}C$	$490-570^{\circ}C$	无色透明
SrO	0.2			不熔
BaO	0.2	$400^{\circ}C$	$510-560^{\circ}C$	无色透明
Al_2O_3	0.2	$475^{\circ}C$	$510-530^{\circ}C$	无色透明
SiO_2	0.2	$400^{\circ}C$	$500^{\circ}C$	无色透明
ZrO_2	0.2	$350^{\circ}C$	$540-560^{\circ}C$	无色透明
V_2O_5	0.2	$430^{\circ}C$	$460^{\circ}C$	褐色透明
Cr_2O_3	0.2	$490^{\circ}C$	$541-570^{\circ}C$	绿色透明
CoO	0.2	$490^{\circ}C$	$510-530^{\circ}C$	紫蓝色透明
CeO_2	0.075	$370^{\circ}C$	$540^{\circ}C$	微带黄色

- (4) 浇注速度要快,使成型系統的温度以 90°C/分左右速度上升,以越过析晶范围;
- (5) 应用強化器流,縮短热处理時間。

五、小 結

在硅酸盐系統和磷酸盐系統鉛玻璃方面,我們做了一些試驗,尤其是对 PbO-WO₃-P₂O₅-CdO-TiO₂ 系統进行了較多的探索。制出的产品已經在实际工作中应用,鉛值系数达 50%。

目前此系統存在的析晶問題也获得了初步解决。但在玻璃的透光度及对射綫稳定性方面还存在一些問題,尙待进一步研究解决。

参 考 文 献

- [1] Стекло и Керамика 1958. 1. Об устойчивости промышленных стекол к воздействию гамма лучей.
- [2] Стекло и керамика 1957. № (1—4) (Бражоевских С. М.) стекла с высоким содержанием висмута и свинца.
- [3] 新型玻璃与特种玻璃 P.92--95 建筑工程出版社 59.12.
- [4] 王承淵編: 伦琴射綫保护玻璃与伦琴射綫透过玻璃,玻璃成分, P. 336—341. 科学出版社。
- [5] Laura L. Sun and Kuan Han Sun "X-Ray Absorbing and Transmitting Glasses" Glass Industry 29 Dec. 1948.
- [6] Joseph J. P. Hermel Kuan-Han Sun, "Phosphat Glass" PbO-WO₃-P₂O₅ System. Journal of American ceramic Society P. 154 (1949).
- [7] Gordon F. Brewster "Calculated X-Ray Mass Absorption Coefficients of Glass Components" Journal of American Ceramic Society 35(8) pp. 194—197 (1952).
- [8] 中国科学院原子能研究所編: 物质与光子作用, 放射性同位素应用知識 P. 73—82.
- [9] Е. И. 伏罗比也夫著: X射綫与 γ 射綫的防护, 1958. 人民卫生出版社。
- [10] П. П. 布德尼可夫主編: 矽酸盐工艺学普通教程第二卷 p. 255—265. 高等教育出版社。
- [11] В. Т. 斯拉維揚斯基: 玻璃中的气体 p. 125—141 (1959), 建筑工程出版社。