

玻璃的颜色与光谱要求及着色剂的含量设计^{*}

王泽斌

(厦门灵捷软件有限公司 福建 厦门 361006)

摘要: 玻璃在许多应用场合都会有颜色或者是光谱透过率要求,而影响玻璃的颜色和光谱透过率曲线的则是添加到玻璃中的各种着色剂。针对玻璃颜色和光谱要求以及如何快速、准确设计这些着色剂的含量以满足对玻璃颜色和光谱要求,给出直观具体的解决方案,以提高现代玻璃行业组成设计水平。

关键词: 颜色玻璃; 光谱; 着色剂; 成分设计

中图分类号: TQ171.72⁺4 文献标志码: A 文章编号: 1000-2871(2019)06-0031-07

DOI: 10.13588/j.cnki.g.e.1000-2871.2019.06.008

Color and Spectrum Requirements of Glass and Design of Colorant Content

WANG Zebin

(Xiamen SmartData Software Co., Ltd., Xiamen 361006, China)

Abstract: Glass has color or spectral transmittance requirements in many applications, and the colorants in glass affect the color and spectral transmittance curve. In this paper, the requirements of glass color and spectrum and how to design the content of these colorants quickly and accurately to meet the requirements of the glass are discussed, and an intuitive and concrete solution is given so as to improve the compositional design level in modern glass industry.

Key words: colored glass; spectrum; colorant; compositional design

1 玻璃对颜色和光谱的要求

世界的美妙之处在于多姿多彩,可见颜色的重要性。玻璃可以作为容器、装饰材料以及光学元件,用途不同对颜色存在不同的要求。颜色是玻璃在可见光波段内(380~780 nm)的透过率差异所呈现出的不同色彩,而有些场合则需要玻璃在紫外或者红外波段具有一定的透过率,这样即产生了对玻璃在一定波段范围内的透过率要求,形成了玻璃光谱特性要求。

玻璃的颜色可以明确的用色度坐标及色差来表示,但对于不可见光则只能用光谱曲线来表达,因此对于那些在可见光以及不可见光下都有要求的玻璃来说,仅仅用色度坐标则无法完整表达,此时就需要使用玻璃的光谱特性即光谱透过率曲线来描述了。

由于玻璃具有许多优异的性能而被广泛应用,常用于制做包装容器、各种保护和隔离材料以及各种光学仪器、光源滤光片等。有些用途对玻璃有一定的颜色要求,如器皿玻璃、工艺品玻璃、酒瓶、药用包装玻璃等日用玻璃,以及各种滤光片玻璃,包括中性灰色玻璃;有些则在一定波长范围内,对玻璃的具体波段有透过率要求,如汽车玻璃、光伏玻璃、显示玻璃、光学玻璃、防护护目镜用玻璃等。

2 影响玻璃光谱特性的因素及玻璃着色剂含量设计

光线照射到玻璃时,一部分透过玻璃,一部分被玻璃反射掉,还有一部分在穿透玻璃介质时被吸收掉。着色剂会影响玻璃对光的吸收程度,着色剂浓度的高低以及玻璃的厚度决定了玻璃对光线的吸收程度;玻璃的折射率则决定了玻璃的反射能力,折射率越高,反射能力越强。因此,最终影响玻璃光谱特性的因素就包括玻璃的折射率、着色剂的浓度,以及玻璃的厚度。

玻璃的光谱设计一直是国际上知名玻璃企业在专利方面的重点,也是高端和高附加值玻璃的核心技术之一。随着社会的进步以及人们对玻璃的要求不断提高,对玻璃光谱特性的要求也越来越多,如药用包装玻璃对特定波长的吸收要求,汽车挡风玻璃对颜色以及紫外与红外双截止要求,光伏玻璃为提高光电转换效率而对红外的高透过要求,各种电子显示用玻璃对特定波长的截止与透过要求等等,这些无不在玻璃的光谱透过率曲线上提出相应的特殊要求。

不同的颜色以及光谱透过率要求,其着色剂的选择与使用量不同,为了满足颜色和光谱透过率要求,就需要对着色剂是使用量进行设计计算。

着色剂使用含量基本都在 ppm 级,对于使用量很少的着色剂其定量分析测量均比较困难,测量误差也比较大,用量的设计计算就显得更困难。随着计算机计算能力的不断提高,相应的设计工具也应运而生。

专注于玻璃性能计算与组成设计的厦门灵捷软件有限公司为了满足日益复杂的玻璃光谱设计要求,开发出了颜色玻璃工程师系统(简称 CGES),该系统既可以对玻璃着色剂含量进行全新设计,又可以进行增减量的调整设计(即在某种光谱特性的基础上,对着色剂进行增减量设计计算),并给出几种常用光源下的色度坐标、色差,同时给出 340~1 000 nm 波段内的光谱透过率曲线和最后形成的颜色。

3 设计案例

3.1 颜色设计

下面分别给出颜色和光谱的着色剂的调整设计示例。

调整前玻璃的折射率为 1.516 3,厚度为 2 mm,色度坐标, CIE 1931 D 6500 光源下的透过率为 78.09%, Y_{xy} 色度坐标为 $Y=78.09$, $x=0.306 1$, $y=0.336 26$,对应的 L^* 、 a^* 、 b^* 坐标 $L^*=90.82$, $a^*=-6.594 3$, $b^*=1.428 9$ 。

调整后玻璃折射率为 1.516 3,厚度为 2 mm,色度坐标, CIE1931 D6500 光源下的透过率为 40.0% 的中性灰, Y_{xy} 色度坐标 $Y=40$, $x=0.313 8$, $y=0.330 9$,对应的 L^* 、 a^* 、 b^* 坐标 $L^*=69.47$, $a^*=-0.277 6$, $b^*=0.684 0$ 。调整前后色差 ΔE 高达 22.28。

我们使用了 CGES 中的全面实验设计方法,通过几次全面实验迭代后选择使用以下 5 种着色剂,并经过 15 552 次循环计算,给出与要求的颜色色差为 0 的着色剂使用量的设计结果如表 1 所示。

注:在颜色以及光谱设计软件 CGES 中,“基准”的含义是指与设计结果对比而言,若在指定玻璃基础上进行颜色增量调整的,该玻璃为“基准”,若进行全新设计则此时的“基准”对应为真空。

表 1 着色剂的设计组成

着色剂	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	FeO
含量/ppm	5 181	7 501	3 581	4 154	2 187

(C)注:上述着色剂的使用量为增量,即在原玻璃着色剂的基础上增加的种类以及相应的含量。rights reserved. <http://www.cnki.net>

玻璃调整前后的色度坐标对比分别如表 2 和表 3 所示。

表 2 玻璃颜色调整前后 4 种光源下的 CIE1931 色度坐标对比

Yxy	基准	设计计算
光源 A-Y	76.49299727	40.0681414451149
x	0.434500782080845	0.442965259810633
y	0.414657169360841	0.413320849943645
光源 B-Y	77.53645588	40.1782288118192
x	0.338036466259006	0.346696511415116
y	0.35684112591246	0.355051710692045
光源 C-Y	77.8806414899999	40.1796730072339
x	0.301385758753069	0.309256875181417
y	0.320925830258358	0.318426705947862
光源 D65-Y	78.08792028	40.000000000144
x	0.306067887026976	0.313799999999988
y	0.336259138837376	0.330899999999951

表 3 玻璃颜色调整前后 4 种光源下的色度坐标 $L^* a^* b^*$ 对比及色差

$L^* a^* b^*$	基准	设计计算	$\Delta E/\text{基准}$
光源 A- L^*	90.0877	69.5180	21.12
a^*	-7.1381	-3.0198	
b^*	-1.3479	1.1336	
光源 B- L^*	90.5680	69.5963	21.59
a^*	-6.8421	-1.8033	
b^*	-0.1388	0.7597	
光源 C- L^*	90.7254	69.5973	21.81
a^*	-6.6027	-1.1999	
b^*	0.2831	0.5464	
光源 D65- L^*	90.8200	69.4695	22.28
a^*	-6.5943	-0.2776	
b^*	1.4289	0.6840	

调整后的玻璃颜色坐标在色域图中所处位置如图 1 所示。

调整前后去掉着色剂吸收光谱曲线后的玻璃光谱透过率曲线对比如图 2 所示。

3.2 玻璃光谱曲线设计案例

3.2.1 设计目标要求

对于某些应用场合的玻璃,要求其光谱透过率曲线符合特定要求,下面案例将展示出使用全新而非增量方式来设计玻璃的着色剂使用量,使其满足特定的光谱透过率曲线要求。

使用光谱透过率曲线进行着色剂组成设计,可以非常方便地用来仿制特定产品,或者用来分析玻璃的着色剂成分。

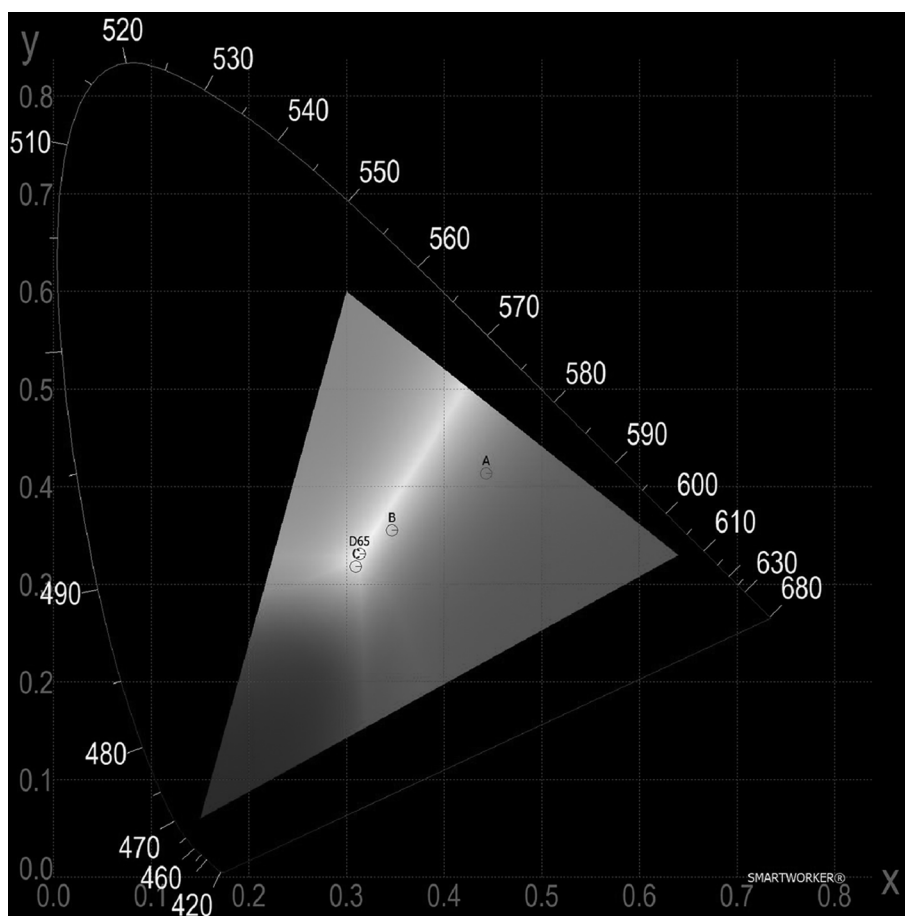


图 1 调整后玻璃的色度图

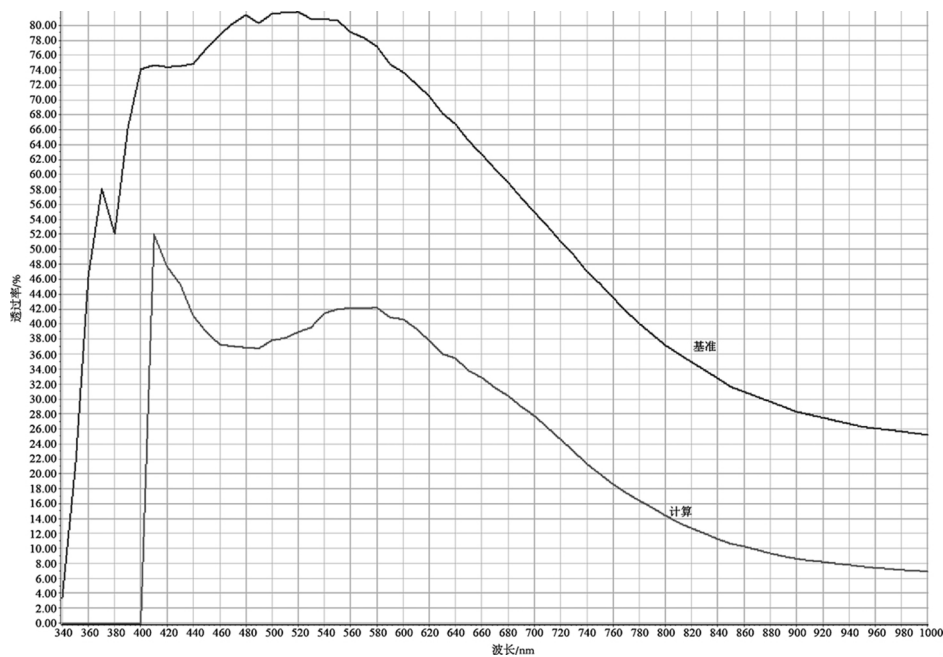


图 2 基准和设计计算的 340~1000 nm 光谱透过率曲线对比图

玻璃设计目标要求 折射率为 1.5212 ,厚度为 9.69 mm ,光谱透过率曲线如图 3 所示。

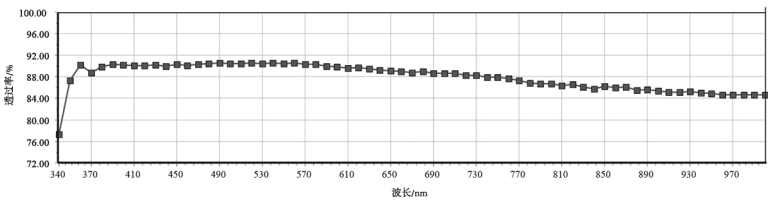


图 3 玻璃 340~1 000 nm 目标光谱透过率曲线

3.2.2 设计结果

我们使用 CGES 中的全面实验设计方法 ,基准玻璃选择使用“真空” ,仍然通过几次全面实验迭代后选择使用以下 5 种着色剂 ,并经过 7 767 次循环计算 ,给出的设计结果如下。

3.2.2.1 着色剂使用量

设计的着色剂组成如表 4 所示。

表 4 着色剂的设计组成

着色剂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
含量/ppm	31	5	7	21	34

注: 上述含量为全部使用量。

3.2.2.2 设计的光谱透过率曲线与目标曲线的对比

设计的光谱透过率曲线与目标光谱透过率曲线 ,均方差为 0.533 4 ,色差小于 0.1 ,光谱透过率曲线对比见图 4~图 5。图 5 为曲线对比放大后的细节图 ,详细光谱透过率数据对比见表 5~表 7。

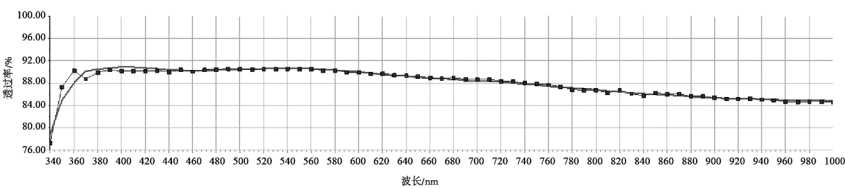


图 4 设计玻璃 340~1 000 nm 光谱透过率与目标光谱透过率曲线对比

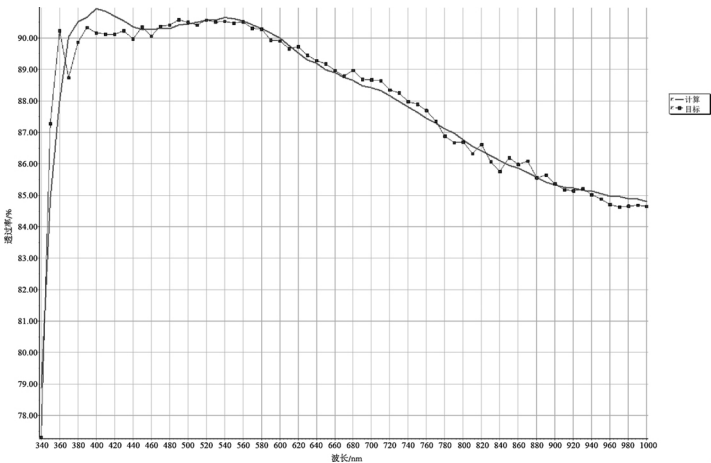


图 5 设计玻璃 340~1 000 nm 光谱透过率与目标光谱透过率曲线放大对比

表 5 设计的玻璃 4 种光源下的 CIE1931 色度坐标对比

Y _{xy}	基准	目标	计算
光源 A-Y	100	90.148896371307	90.1975564262484
x	0.447566145932926	0.44666457	0.446549303697161
y	0.407452452030521	0.40797741	0.408000237988934
光源 B-Y	100	90.234012395837	90.2868112151564
x	0.348421893179663	0.34770354	0.347601554450983
y	0.351616327515138	0.35199267	0.351908076059689
光源 C-Y	100	90.261566586582	90.3147399034291
x	0.310061762646167	0.30946207	0.309370074977138
y	0.316164044876325	0.31649713	0.316369102377222
光源 D65-Y	100	90.273269934968	90.3232944246025
x	0.313776221809332	0.31324717	0.31315807966644
y	0.330900661966774	0.33125583	0.331082151988559

表 6 设计的玻璃 4 种光源下的色度坐标 L* a* b* 对比及色差

L* a* b*	基准	目标	计算	ΔE /计算与基准	ΔE /计算与目标
光源 A-L*	100.000 0	96.058 5	96.078 7	3.97	0.07
a*	-0.007 6	-0.539 0	-0.589 6		
b*	0.004 9	-0.079 5	-0.116 9		
光源 B-L*	100.000 0	96.093 8	96.115 6	3.92	0.06
a*	-0.002 0	-0.506 4	-0.515 0		
b*	0.002 8	-0.001 8	-0.0573		
光源 C-L*	100.000 0	96.105 2	96.127 2	3.90	0.07
a*	-0.007 0	-0.487 9	-0.470 7		
b*	0.005 9	0.027 6	-0.036 4		
光源 D65-L*	100.000 0	96.1100	96.130 7	3.89	0.09
a*	-0.389 8	-0.820 8	-0.782 3		
b*	0.924 2	0.930 6	0.849 7		

表 7 340~1 000 nm 光谱透过率对比

波长/nm	目标	计算	波长/nm	目标	计算	波长/nm	目标	计算
340	77.31	78.88	570	90.31	90.42	800	86.70	86.76
350	87.28	84.87	580	90.28	90.30	810	86.32	86.56
360	90.23	88.00	590	89.93	90.15	820	86.61	86.41
370	88.73	90.04	600	89.91	90.00	830	86.06	86.26
380	89.87	90.50	610	89.66	89.76	840	85.76	86.11
390	90.33	90.66	620	89.72	89.52	850	86.20	85.95
400	90.16	90.93	630	89.44	89.30	860	85.98	85.87
410	90.12	90.85	640	89.28	89.20	870	86.09	85.72

续表 7

波长/nm	目标	计算	波长/nm	目标	计算	波长/nm	目标	计算
420	90.11	90.69	650	89.17	88.99	880	85.56	85.57
430	90.23	90.55	660	88.96	88.90	890	85.64	85.42
440	89.97	90.36	670	88.79	88.75	900	85.37	85.33
450	90.35	90.27	680	88.98	88.65	910	85.18	85.25
460	90.06	90.28	690	88.69	88.48	920	85.14	85.23
470	90.37	90.29	700	88.67	88.42	930	85.21	85.15
480	90.42	90.30	710	88.64	88.32	940	85.02	85.13
490	90.57	90.41	720	88.34	88.16	950	84.87	85.05
500	90.49	90.44	730	88.26	87.98	960	84.71	84.97
510	90.41	90.49	740	87.97	87.81	970	84.62	84.96
520	90.56	90.56	750	87.89	87.64	980	84.66	84.88
530	90.50	90.57	760	87.69	87.45	990	84.68	84.87
540	90.53	90.66	770	87.35	87.29	1000	84.65	84.80
550	90.47	90.61	780	86.88	87.11			
560	90.52	90.54	790	86.68	86.97			

4 结果与讨论

人们对颜色的反应存在主观个体差异,通过光谱及色度坐标的计算会消除这种主观差异。玻璃颜色计算复杂,涉及玻璃着色剂的光谱特性、着色剂的用量、玻璃的厚度以及玻璃的折射率等因素,而光谱透过率涵盖从 340~1 000 nm 波长范围,其计算量巨大;而颜色玻璃的生产则更复杂,表现在着色剂的使用量均很小,有些着色剂的着色效果非常显著导致其使用量极低,而有些着色剂在玻璃中存在多种价态,这样在熔制玻璃的工艺控制尤其是氧化还原指数的控制显得特别重要。

对玻璃颜色而言,由于人眼对小于 2.5 的色差几乎感觉不到颜色差异,相对有光谱透过率曲线要求的玻璃来说设计会容易一点,设计计算的量也是巨大的,手工进行设计计算更是几乎不可能。有的有着色要求的,要呈现某种颜色,如机场跑道信号灯玻璃,有的则要求不能着色,透过玻璃不会改变被观察物体的颜色,即为灰色,如摄影、光学成像用的 ND 减光镜,有对玻璃可见光波段透明度要求高且在近红外以及紫外波段有一定要求的,如隔热玻璃、太阳能光伏发电用的盖板玻璃等,这些要求会更加加剧玻璃成分以及着色剂的设计与控制的难度。

玻璃成分在生产过程中会随着原料、生产工艺、生产装备的不同存在不同的挥发、飞散水平,本文介绍的相关设计技术及设计结果在日常生产中需要根据具体生产线的原料耗费情况作适当修正,目前在离子着色应用方面可广泛应用。

使用专业的玻璃组成和着色剂组成优化设计系统,是提高玻璃成分设计水平、加快玻璃材料开发速度并极大地降低研发成本、缩短研发时间的利器。

随着工业 4.0 和智能制造时代的到来,我们在玻璃制造领域亟须推广普及现代优化设计技术的开发与应用,在当前中美贸易摩擦导致许多高技术产品贸易被阻止的形势下,我们更应该踏踏实实在不仅仅是玻璃行业的所有制造业方面增加投资,加强相关基础理论与应用研究,早日摆脱落后局面,早日实现工业强国。

(下转第 49 页)

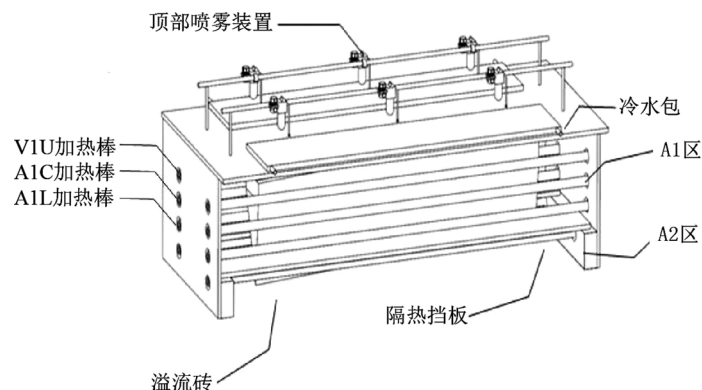


图 6 隔热挡板、冷水包、顶部喷雾装置及溢流砖组合

3 结语

本文基于长期的液晶玻璃生产中成型区析晶的分析及对策成果,就析晶产生原因及对策方法展开分析研究,为液晶玻璃生产析晶分析、对策提供思路,提高对策效率,后续还需继续探索解决析晶的可行性方案。

参考文献:

- [1] 赵彦钊,殷海荣.玻璃工艺学[M].北京:化学工业出版社,2016.
- [2] 杜巧玉,陆周斌,汤周犬,等.来源于原料和硅砖的富硅析晶[J].玻璃,2007,191(2):32-34.
- [3] 李俊峰,王丽红,李青,等.TFT-LCD基板玻璃种石英析晶分析[J].硅酸盐通报,2017(S1):7-10.

(上接第 37 页)

5 结论

颜色玻璃以及玻璃透过率光谱曲线设计,应用 CGES 可以迅速进行多次迭代优化,可根据产品的要求随时增减着色剂的种类以及使用量,适合目前乃至今后包括太阳能光伏发电玻璃、高端汽车风挡玻璃、高端药用包装玻璃、高端平板显示用玻璃、光学玻璃等各种高性能、高附加值的玻璃研发和生产。

参考文献:

- [1] 王泽斌.光伏玻璃成分设计中的光谱特性与铁含量控制标准探讨[J].玻璃与搪瓷,2018,46(6):36-40.
- [2] 袁怡松,吴柏诚,罗红旗,等.颜色玻璃[M].北京:轻工业出版社,1976.
- [3] 陈福,武丽华,赵恩录,等.颜色玻璃概论[M].北京:化学工业出版社,2009.

(上接第 53 页)

- [6] 李家治,陈显求,张福康,等.中国古代陶瓷科学成就[M].上海:上海科学技术出版社,1985.
- [7] 李国楨,郭演仪.中国名瓷工艺基础[M].上海:上海科学技术出版社,1988.
- [8] 周静,顾亮亮.六朝时期的中外贸易与玻璃制造技术的变革[J].美与时代,2017(8):65-66.
- [9] 周静.隋代的玻璃艺术——兼论贸易交流、佛教兴起对玻璃艺术的影响[J].艺术设计,2018(3):117-119.
- [10] 李明伟.隋唐丝绸之路[M].兰州:甘肃人民出版社,1994.
- [11] 王承遇.我国古琉璃的品种与鉴定[J].玻璃与搪瓷,2013,41(3):47-49.
- [12] 干福熹.中国古代玻璃技术的发展[M].上海:上海科学技术出版社,2005.
- [13] 关善明.中国古代玻璃[M].香港:香港中文大学文物馆,2001.
- [14] 王承遇,陶瑛,郑闻卿.琉璃的制造[M].北京:国防工业出版社,2017.
- [15] 陆驰.丝绸之路对中国古代玻璃艺术的影响[J].装饰,2007(4):42-47.