

陈 福 武丽华 赵恩录 等编著

颜色玻璃 概 论

YANSE BOLI
GAILUN



化学工业出版社

陈 福 武丽华 赵恩录 等编著

颜色玻璃

概 论



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书较全面地涵盖了国内外关于颜色玻璃的理论、技术以及应用。对颜色玻璃的常见着色方法, 硒、硫及其化合物的着色以及离子着色、金属胶体着色、玻璃的脱色进行论述, 还增加了目前发展比较快的热喷涂着色、感光着色、光致变色、料道着色、扩散着色、玻璃辐射着色、热显色玻璃等新内容, 并对颜色玻璃的现状与发展前景进行了归纳总结。

本书内容丰富、文字简练、实用性强, 可供从事玻璃生产的工程技术人员参考, 也可作为高等学校、中等专业学校无机非金属材料专业的教材。

图书在版编目(CIP)数据

颜色玻璃概论/陈福, 武丽华, 赵恩录等编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 10

ISBN 978-7-122-03608-7

I. 颜… II. ①陈…②武…③赵… III. 颜色玻璃—研究
IV. TQ171.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 134254 号

责任编辑: 仇志刚

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 李 林

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

850mm×1168mm 1/32 印张 12 字数 332 千字

2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物质的颜色与光密切相关，它是物质对光选择性反射（或透过）的物理现象之一。颜色玻璃指在玻璃中加入一种或多种着色剂使之对特定波长的光具有选择性吸收或透过的性能的玻璃，是通过吸收、反射、透过某种特定波长的光线而呈现不同颜色的玻璃。颜色玻璃主要用于建筑物中公共设施的门窗及内、外装修的饰面材料，滤光、信号、激光和荧光等材料。

玻璃的着色不仅关系到各种颜色玻璃的生产，也是一种研究玻璃结构的手段。由于离子的电价、配位、极化以及化学键的性质等结构因素灵敏地影响玻璃的颜色和光谱特性，因此，人们常常通过玻璃的着色（或光谱特性）来探讨玻璃结构，以及它随玻璃成分的递变规律。

当前国内较为全面系统地论述有关颜色玻璃的教材与书籍较少，而紧密联系实用且实用性、操作性较强的玻璃专业书籍更是为许多学习无机非金属材料专业的学生和从事玻璃技术的工厂工程技术人员所渴望。为此，本书编者在搜集近年来玻璃行业的最新技术专著与资料的基础上，编写了此书。

本书较系统地阐述了各种颜色玻璃的着色机理，引用配位场理论对金属离子的着色机理进行了讨论，并运用该理论解释了影响着色和光谱特性的各种因素以及玻璃的结构和玻璃着色的相互关系。此外，还介绍了玻璃的脱色相关内容。本书力求理论联系实际，较全面地反映目前我国在颜色玻璃的工艺、技术、成分和理论等方面所取得的成果，并适当介绍目前国内外颜色玻璃的应用和发展动态，以满足广大玻璃技术人员学习最新专业知识的需要。

参加本书编写的有秦皇岛玻璃工业研究设计院的陈福、赵恩录（第1章的1.1和1.2，第3章，第5章的5.2和5.3）、张文玲（第2章）、李军明（第5章的5.7）、曾雄伟（第1章的1.3和

1.4)，河北建材职业技术学院的武丽华（第4章，第6章），宝鸡文理学院的李慧勤（第5章的5.1和5.6），陕西宝光集团股份有限公司的安百江（第5章的5.4和5.5）。冯明良教授对全书进行了认真、系统的审阅，编者在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中不足之处在所难免，敬请专家和读者批评指正。

编者

2008年7月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 物质的颜色	1
1.1.1 物质的光与色	1
1.1.2 物质颜色起因	2
1.1.3 影响物质颜色的因素	3
1.2 玻璃结构和光吸收性	4
1.2.1 玻璃的光学性能	4
1.2.2 硼酸盐玻璃结构和光吸收性能	9
1.2.3 磷酸盐玻璃	16
1.2.4 硅酸盐玻璃	27
1.3 三色图	34
1.3.1 可见光谱	34
1.3.2 颜色匹配	36
1.3.3 三刺激值和色度图	38
1.3.4 CIE 1931 标准色度学系统	41
1.4 颜色玻璃的色度计算	60
参考文献	66
第 2 章 硒、硫及其化合物的着色	68
2.1 硒、硫化合物的着色机理	68
2.2 硫化镉和硒硫化镉的着色	69
2.3 硒硫化镉玻璃的制造工艺	70
2.3.1 玻璃成分	70
2.3.2 玻璃熔制	71
2.3.3 显色过程	73
2.4 硒、硫化合物着色玻璃简介	75
2.4.1 硫化锑着色玻璃	75

2.4.2 硫-硒着色玻璃	75
2.4.3 琥珀色玻璃	77
参考文献	80

第3章 离子着色

3.1 离子的电子层结构与光吸收的关系	81
3.2 常见离子的着色	84
3.2.1 概述	84
3.2.2 铁在玻璃中的着色	86
3.2.3 钴在玻璃中的着色	93
3.2.4 铬的着色与铬金星玻璃	95
3.2.5 钛的着色	99
3.2.6 钒的着色	99
3.2.7 锰的着色	102
3.2.8 镍的着色	104
3.2.9 铜的着色与铜金星玻璃	107
3.3 稀土金属氧化物着色玻璃	112
3.3.1 钕在玻璃中的着色	114
3.3.2 铈在玻璃中的着色	116
3.3.3 铈及其他稀土金属氧化物在玻璃中的着色	118
3.4 混合着色剂着色玻璃	127
3.4.1 铁和钴的混合着色	127
3.4.2 锰和铁的混合着色	127
3.4.3 锰和铬的混合着色	128
3.4.4 锰和钴的混合着色	128
3.4.5 钴和镍的混合着色	130
3.4.6 钴和铜的混合着色	130
3.4.7 铜和铬的混合着色	131
3.4.8 铈和钛的混合着色	132
3.4.9 铬、锰、铜混合着色	136
3.4.10 铁、铬、铜、镍混合着色	136
3.5 影响玻璃着色的因素	137

3.5.1	原子价之间的平衡	137
3.5.2	配位数之间的平衡	143
3.5.3	配位基中的阴离子的种类影响	143
3.6	离子着色玻璃着色机理	145
3.6.1	离子的价态与光谱特性	145
3.6.2	配位场理论	152
3.6.3	第四周期过渡金属离子的光谱特性	159
3.6.4	影响吸收带波长位置的因素	163
	参考文献	167
第4章	金属胶体着色及其他着色方法	168
4.1	金属胶体的着色机理	168
4.1.1	玻璃从熔化到显色的过程	169
4.1.2	金属胶体着色的颜色玻璃实例	171
4.2	胶体金、银、铜着色玻璃的光谱特性	171
4.2.1	金红玻璃	171
4.2.2	银黄玻璃	173
4.2.3	铜红玻璃	174
4.2.4	宝石红玻璃	188
4.3	热喷涂着色	191
4.3.1	热喷涂着色的工艺条件	192
4.3.2	膜层的化学稳定性	193
4.3.3	热喷涂液配方	193
4.4	感光着色	194
4.4.1	感光着色简介	194
4.4.2	感光着色玻璃成分	197
4.4.3	感光处理	199
4.4.4	显色处理	200
4.5	光致变色玻璃	200
4.5.1	光致变色玻璃的组成、调制、构造	201
4.5.2	卤化物玻璃的光致变色机理	203
4.5.3	卤化物玻璃的光致变色特性	205

4.5.4	影响光致变色特性的因素	208
4.5.5	光致变色玻璃的应用	210
4.6	扩散着色	213
4.6.1	热处理条件	213
4.6.2	扩散着色玻璃成分	214
4.6.3	扩散工艺	215
4.7	玻璃辐射着色	224
4.7.1	辐射着色	224
4.7.2	曝光着色	228
4.7.3	γ 射线辐照着色	229
4.8	料道着色	236
4.9	热显色玻璃	237
4.9.1	热显色玻璃的成分、制造及吸收行为	237
4.9.2	底玻璃结构对热显色玻璃成色机理的影响	239
4.9.3	热显色玻璃的成色机理	245
4.10	电浮法着色	248
	参考文献	254
第5章	着色玻璃的种类与应用	256
5.1	滤光片用玻璃	256
5.1.1	滤光玻璃的吸收特性和颜色	256
5.1.2	滤光玻璃的种类和用途	260
5.2	着色平板玻璃	264
5.2.1	浮法成型工艺简介	264
5.2.2	着色平板玻璃	267
5.3	乳浊玻璃与着色微晶玻璃	269
5.3.1	乳浊玻璃	269
5.3.2	微晶玻璃	282
5.4	着色光学玻璃	304
5.4.1	无色光学玻璃	304
5.4.2	有色光学玻璃	306
5.4.3	防辐射玻璃	323

5.4.4	耐辐射玻璃	324
5.4.5	激光玻璃	325
5.4.6	光学眼镜玻璃	326
5.5	信号灯用玻璃	327
5.5.1	铁路信号灯用玻璃	327
5.5.2	航空标志用玻璃	328
5.6	着色瓶罐玻璃、着色玻璃器皿、着色仪器玻璃	329
5.6.1	着色瓶罐玻璃	329
5.6.2	着色玻璃器皿	334
5.6.3	着色仪器玻璃	342
5.7	镀膜玻璃的应用	346
5.7.1	概述	346
5.7.2	玻璃镀膜的方法	347
5.7.3	膜层的功用	347
5.7.4	低辐射镀膜玻璃的应用	349
	参考文献	358

第 6 章	玻璃的脱色	360
6.1	玻璃的脱色原理	360
6.2	化学脱色剂和物理脱色剂	361
6.2.1	化学脱色剂	361
6.2.2	物理脱色剂	363
6.3	硒钴脱色中存在的问题	365
6.4	硒钴脱色剂的应用	367
	参考文献	369

第 1 章 概 述

1.1 物质的颜色

1.1.1 物质的光与色

物质的颜色与光密切相关，它是物质对光选择性反射（或透过）的物理现象之一。无论多么绚丽的颜色，如果没有发光体的照射（例如在黑夜），便成为一片漆黑，什么颜色也显现不见。

物质着色的基本原因是由于对光的吸收和对光的散射，以前者最为常见。物质吸收光的波长与呈现的颜色见表 1-1 所列。

表 1-1 物质吸收光的波长与呈现的颜色^①

吸 收 光		呈现的颜色	吸 收 光		呈现的颜色
波长/nm	颜色		波长/nm	颜色	
400	紫	绿黄	530~559	淡黄绿	紫
430	蓝紫	黄	559~571	黄绿	紫
430~460	紫蓝	黄橙	571~580	黄	蓝紫
460~482	蓝	橙	580~587	黄橙	紫蓝
482~487	绿蓝	橙红	587~597	橙	蓝
487~493	蓝绿	红	597~620	红橙	绿蓝
493~530	绿	玫瑰	620~675	红	蓝绿

^① 被吸收光的颜色与呈现的颜色互称补色，互为补色的两种光合在一起就是白光。

颜色的产生是物质与光作用的结果。当白光通过棱镜之后由于不同波长的光在介质中的传播速度不同，从而改变了前进方向，折射成一条红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的光带。雨后天空中出现的长虹，是空气中的水汽将太阳光（白光）分解成七色光的自然现象。这些都说明太阳光也是由各种不同波长的颜色光所组成的。当白光

投射在不透明物体表面时，一部分波长的光被物体所吸收；另一部分波长的光则从物体表面反射回来，因而呈现出各种不同的颜色。

根据物质结构的观点，物质对光的吸收是由于原子中的电子（主要是价电子）受到光能的激发，从能量较低（ E_1 ）的“轨道”跃迁至能量较高（ E_2 ）的“轨道”，即由基态跃迁至激发态所致。因此，只要基态和激发态之间的能量差（ $E_2 - E_1 = h\gamma$ ）处于可见光的能量范围时，相应波长的光就被吸收从而呈现颜色。能量差越小，吸收光波长越长，所呈现的颜色越深；反之，能量差越大，吸收光波长越短，则呈现的颜色越浅。

我们人眼所能感觉到可见光的波长是很“狭窄的波段”。波长长于 $0.77\mu\text{m}$ 的是红外线，波长短于 $0.39\mu\text{m}$ 的是紫外线，这两部分的光人眼都无法看见。

当物体反射出某种颜色波长的光，而为人眼所能看到的却是被反射出来的该种颜色。各种物体对白光的反射和吸收是不同的，因而也就呈现出一片绚丽多彩的世界。例如硫化汞（ HgS ）吸收紫光 and 蓝光，强烈地散射橙黄色的光，所以硫化汞是橙黄色的。又如绿色的树在白光照射下散射绿光，所以是绿色的。如物体吸收白光中全部波长的光，则呈现黑色；相反，如全不吸收而全部反射，则呈现白色。如对所有波长的光有一定吸收，而且吸收程度又相差不多，则呈现灰色。当白光投射于透明物体时，如全不吸收且全部透过，则呈现无色。如一部分被吸收，一部分透过，则呈现透过部分光的颜色。

由此可见物体产生颜色，主要是反射和吸收的作用所致，而且这种反射和吸收是带选择性的，因而可以认为颜色的来源是光源——发光体，光源里面包含什么色光，物体就只能在这些色光里作选择性地吸收和反射，从而产生一定的颜色，不可能创造出光源里面不包含的颜色。

1.1.2 物质颜色起因

物质颜色的产生一般是以下两点：

- ① 因物质本身的自发发光而产生；
- ② 物质本身并不发光，但能选择性地反射或透过发光体所发

射的光而形成颜色。

前者是物质受外来（化学或物理）能量的激发之后，物质内部原子的价电子从低能轨道跃迁到高能轨道上，而处于高能轨道的电子是不稳定的，它又会跳回到低能轨道，在这个过程中就会释放出的一部分能量，这一部分能量就往往以光或热等形式释放出来，因为不同的物质均有其固有的能级和能参与跃迁的电子数，因此它们的辐射能量也不同。能量不同的电磁波（频率不同的单色光）对眼睛的刺激量也不同，从而就引起有不同颜色的感觉。所以只要激发态与基态之间的能量差处于可见光的能量范围，它就会吸收相应能量波长的光而呈现出一定的颜色。

1.1.3 影响物质颜色的因素

这里主要是指无机物的颜色，影响无机物颜色的主要因素有：离子的电子层结构、离子的极化、络合物的形成、温度和分散度等。

1.1.3.1 离子的极化

一般离子是有色的，它们的化合物也是有颜色的，但是无色的离子由于离子间的极化有时也可能形成有色化合物，例如 Ag^+ 和 I^- 都是无色的，但 AgI 却是黄色，这是离子极化的结果。极化以后，电子能级也随着改变，使激发态和基态的能量差变小，因此吸收可见光中某一定波长的光而变为有色。一般化合物的颜色随离子极化程度的增大而变深。

1.1.3.2 离子的电子层结构

从量子力学理论可以证明，含有自旋平行电子的离子即具有 d^x ($x=1\sim 9$) 和 f^x ($x=1\sim 13$) 结构的离子，它们的激发态和基态的能量比较接近，一般只要可见光就可以使它们激发，所以这类离子是有颜色的。如果离子中的电子自旋都已配对，则离子都是没有颜色的（有关离子的电子层结构与颜色的关系详见第3章）。

1.1.3.3 络合物的形成

金属离子与配位体形成络离子后，可使激发态与基态的能级差有所改变，因而引起颜色的改变。例如：硫酸铜溶于水呈现蓝色 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ，加入盐酸后呈现绿色 (CuCl_4^{2-}) ，如加入氨水则

变成深蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。一般说，络离子的颜色将随配位体对中心着色离子的作用增加而导致配位场强度增加，使吸收带向能量较高的短波方向移动。

各种配位体对中心着色离子的作用大小大致如下：



1.1.3.4 分散度

物质的分散度不同，对不同波长的光散射作用也不同，因而就会呈现出不同的颜色。例如：金属胶体着色的金红玻璃：金粒子 $< 20\text{nm}$ 为弱黄， $20 \sim 50\text{nm}$ 为红色， $50 \sim 100\text{nm}$ 为紫红色， $100 \sim 150\text{nm}$ 为蓝色，大于 150nm 将会发生金粒子的沉底现象。

表面平滑的金属有一定的光泽和颜色，但金属粉末却是黑色的。这是由于粉末表面不平，入射光线经过多次反射多次吸收后就几乎全部被吸收，所以呈现黑色。

1.1.3.5 温度

物质的颜色往往随温度升高而向长波区移动，这是由于温度升高时，基态与激发态的能量趋于接近，使吸收带向长波移动的结果。例如：硫化镉 (CdS) 随温度的升高，由浅黄转变为橙黄色，最后又转变为橙红色。

1.2 玻璃结构和光吸收性

玻璃结构对玻璃光吸收和着色有重要的作用。一般氧化物玻璃如硼酸盐玻璃、硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃，由于它们的键强度相当大，由电子激发而引起的本征吸收都处于远紫外区，因此在可见光区和近红外区一般都有吸收，玻璃也没有颜色。玻璃在紫外光谱区的光吸收是由于价带-导带之间电子跃迁的结果，而玻璃中分子-原子（或原子团）的振动是造成在红外光谱区低能吸收截止现象的原因。在可见光谱区内的光吸收，一般是由紫外电子吸收限尾部和红外振动吸收限尾部延伸到可见区或引入杂质所引起的。

1.2.1 玻璃的光学性能

玻璃对辐射的透射取决于玻璃中杂质的含量。

不含氧化铁的透明玻璃大约能透过 90% 以上的可见辐射（玻

璃厚度 0.3mm 时), 仅有小部分辐射被玻璃真正吸收, 大部分为玻璃两个表面的反射所损失。

玻璃对近红外线的透射不是很好, 对小于 $5\mu\text{m}$ 的近红外线, 钠钙玻璃的透射率约为 60%。

玻璃对紫外线的透射率在很大程度上取决于 Fe_2O_3 的含量, 钠钙玻璃 (一般窗玻璃) 对 $0.31\mu\text{m}$ 以下的紫外线是不透明的, 而硼硅酸盐有很好的透紫外辐射力, 可透过 $0.24\sim 0.28\mu\text{m}$ 以上的紫外线。

在玻璃中加入着色剂, 使玻璃对可见光有选择性的吸收, 就可以获得不同颜色的彩色玻璃。

(1) 折射率 在光学玻璃中常用折射率与阿贝数的 $n-\nu$ 图, 可得出玻璃的折射率 n 在 1.3~2.1 范围, 阿贝数 ν 为 15~100。一般情况下, 密度为常数时测得的折射率与温度成线性关系。在玻璃凝固区与密度相类似, 折射率随玻璃结构的转变而改变, 有些玻璃的折射率增大而另一些则减少。折射率与黏度及电导率相同, 会随时间的变化而变化 (如图 1-1 所示)。

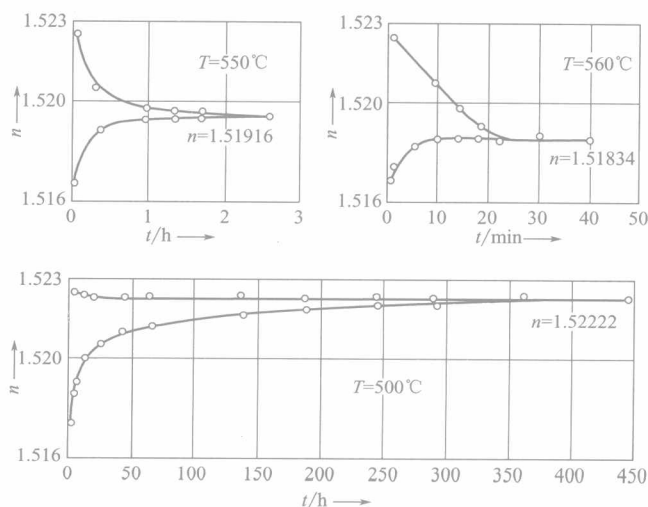


图 1-1 在凝固区及退火温度范围内等温条件下玻璃的折射率与时间的关系

关于折射率与温度的关系，所观察的温度总系数 $\frac{dn}{dT}$ 为密度不变时的纯温度系数（分系数） $\frac{\partial n}{\partial T}$ 及同时出现的密度变化 $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ （导致的折射率变化）相加而成：

$$\frac{dn}{dT}=\frac{\partial n}{\partial T}+\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)=\frac{\partial n}{\partial T}-32\frac{\partial n}{\partial \rho}\tag{1-1}$$

因为 $\frac{\partial n}{\partial T}$ 及 $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ 都是正数，而式中的两项大致在一个数量级内，温度总系数可能为正，也可能为负，实际测得的数值也是这样。

与黏度相似，折射率 n 也可按玻璃组成进行计算， n_i 为黄色钠光谱线的折射率。表 1-2 所列为黄色钠光光谱线的折射率。

表 1-2 黄色钠光光谱线的折射率

氧化物	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	BaO	PbO	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	B ₂ O ₃	SiO ₂
n_D	1.575	1.618	1.820	1.690	1.76	1.785	1.700	1.875	1.675	1.510	2.000	1.725	1.458

注： n_D 指每种氧化物的折射率系数。

折射率小同时色散（阿贝数 ν ）也小的玻璃大部分含有氟。表 1-3 列举了一些对玻璃的 n 及 ν 值有明显影响的氧化物。从表中可知，TiO₂和 PbO 给玻璃的 n 及 ν 以较高的数值。由于 TiO₂具有较强的析晶倾向，从而限制了其使用。

表 1-3 各种氧化物及氟化物对玻璃的折射率及色散的影响

添 加 物	n	色 散
BaO	高	微小
CdO	很高	中等
WO ₃	高	中等
TiO ₂	很高	特大
PbO	很高	很大
Li ₂ O	低	小
Ta ₂ O ₃	很高	大
(Nb ₂ O ₅)	很高	大
La ₂ O ₃	很高	小
ThO ₂	很高	小
F ₂	低	特小

玻璃中 OH^- 含量对折射率也有明显的影响，一般 OH^- 含量增大时 n 值也增大，而石英玻璃的 n 值随 OH^- 含量增大而减小。

折射率的均匀程度不仅对光学玻璃而且对平板玻璃和瓶罐玻璃也具有重要的意义，局部波动要求 Δn 为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 。玻璃熔池大砖的溶解或残留的未熔化物质使玻璃产生很大的非均匀性， $\Delta n \approx 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ ，相当于化学组成的偏差最大为 0.5%，平均为 0.1%。

(2) 反射 按表面的粗糙程度，反射原则上可分为镜面反射及散光反射两种，后者又称为漫射。粗糙度小于光波波长时为镜面反射，粗糙度大于光波波长时为散光反射。

由于入射角的不同，部分光线变成直线偏振光，反射光与折射光成 90° 夹角或 $n = \tan \alpha$ （布留斯特定律）时偏振度达到最高值，偏振面与光的投射面垂直。

反射光强度与投射光强度的比值称为反射率， $R = I_R / I_0$ 。光线垂直入射时反射率 R 为：

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (1-2)$$

其他的入射方向可用角函数作为校正因数。折射率增大时， R 值增大。例如 $n = 1.53$ （冕玻璃）时 $R = 4.3\%$ ； $n = 1.65$ （重火石玻璃）时 $R = 6.1\%$ 。

玻璃表面涂上蒸汽沉积薄层可以在很大程度上减小反射率。对单层薄膜有下列规律：大折射率的 $\lambda/4$ 涂层一般会增大反射率，折射率小的则减小反射率。例如，在高折射率光学介质之间加上低折射率的 $\lambda/4$ 涂层却会增大反射率，这对粘接面很重要。如不希望在粘接面上发生反射，就要求 $nd = \lambda_0/2$ 而不是等于 $\lambda_0/4$ 。

正常情况下，薄层 n_s 是比较小的，若能同时达到下列两个要求：

$$n_s = (n_g)^{0.5} \text{ 及 } n_s d = \lambda_0/4 \quad (1-3)$$

则对波长为 λ_0 的光的反射率 $R = 0$ ，而在 λ_0 邻近的光波区域 R 也很小。式中角标 s 表示薄层， g 表示玻璃， d 为薄层的厚度。

上述反射率的减小也就提高了透镜质量（增大了光的强度以达