



## 光色玻璃退色动力学过程的数学回归分析

冯志坚 沈菊云 李家治

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

**摘 要** 本文通过对几种不同组成的卤化银光色玻璃光色性能的研究,应用计算机对其退色动力学过程进行了数学回归分析,获得了标志着光色玻璃退色过程的参数方程,  $T = A + B \lg(\tau)$

研究表明,  $A$  和  $B$  分别与玻璃的饱和变暗透过率( $T_D$ )值及退色速度( $\Delta T_F$ )值呈同一增长趋势。利用此方程,我们可以更简便地评估不同分相热处理温度及不同环境温度下玻璃的退色动力学过程。

**关键词** 光色玻璃, 退色速度, 饱和变暗透过率, 回归参数, 参数方程

### 1 引 言

卤化银光色玻璃是一类具有异相结构特征的无机非晶态光敏物质<sup>[1,2]</sup>。就玻璃组成而言,卤化银光色玻璃大多是以碱铝硼硅酸盐为其基础组成,以银、氯、溴、铜等元素为光敏剂,在热处理过程中因产生分相而使卤化银微晶体富集于母体玻璃的碱硼相液滴中<sup>[3,4]</sup>,因而玻璃具有光色可逆互变特性。

迄今,人们在表征光色玻璃光辐照过程中及停止光照后透过率随时间的变化时,所采用的原始透过率( $T_0$ )、饱和变暗透过率( $T_D$ )、停止光照 5min 时的透过率( $T_F$ )、退色速度( $\Delta T_F = T_F - T_D$ )等参数已成为光色玻璃的重要属性。显然退色过程中的相关特性亦被认为是衡量玻璃光色特性的重要参数。

多年来,有人曾对光色玻璃退色过程进行了定性或半定量的分析研究,并指出玻璃光漂白和热退色是两种不同的机制过程,光漂白应遵循一级反应动力学方程;Eppler<sup>[5]</sup>认为热退色过程应遵循二级反应动力学方程;Araujo<sup>[6]</sup>提出的动力学模型对光色玻璃的着色-退色过程有较好的适用性,并用方程  $dC/dt = K_d I_a A - (K_f I_f + K_d J_a + K_i) C$  来表示其光色过程。Araujo, Borrelli 及 Nolan 三人提出了铜离子扩散的 [ABN] 模型,并用来解释退色过程中热退色的贡献<sup>[7,8]</sup>。然而,我们认为光色玻璃退色过程涉及到玻璃的基础组成、分相过程、饱和变暗透过率及环境温度等诸多因素,因此在实际应用中已有的各类动力学模型和方程都难以对光色玻璃特性进行有效而又简便的评价。

本工作试图在光色性能测量的基础上应用计算机对几种卤化银光色玻璃的退色动力学曲

1992年8月16日收到

通讯联系人: 冯志坚, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050。

线进行数学回归分析, 并提出了一个简易方程来描述玻璃的光色参数及整个退色过程中的光色性能。

## 2 实 验

### 2.1 试样

本实验选择了组成各不相同的S系玻璃5个试样, 其中S1和S5分别选自西德和美国的市售商品, S3和S4是中国两个厂家的产品, S2为本实验室设计组成并按光学玻璃工艺熔制的玻璃。成型后经480℃粗退火, 加工成30mm×20mm×2mm两面抛光的试样, 再分别经530, 540, 550, 560, 580, 590℃分相热处理, 以供光色性能测量。

### 2.2 玻璃光色性能测量

玻璃光色性能的测量是在本所自制的微机运控的WJK光色性能参数测试仪上进行的。试样的测试温度(亦称环境温度)控制在25℃, 精度为±0.5℃, 测试温度可在5~40℃范围内调控, 激活光垂直试样的照度为10<sup>5</sup>lx, 检测光波长为540nm。测量过程由计算机自动控制, 进行检测、绘图、记录和存贮。

本实验测量了环境温度为25℃时试样S1, S3, S4, S5及试样S2经530~590℃不同分相热处理温度的光色性能。图1为S系玻璃中S2, S3和S5玻璃的着色-退色动力学曲线。图2为S2玻璃经不同温度分相热处理并在25℃时测量所得的光色性能指标。另外我们还测定了S4玻璃在15, 20, 25和30℃不同环境温度下光色性能的温度依赖性, 如图3所示。

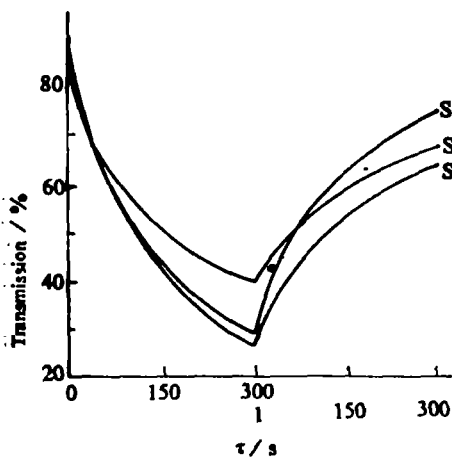


图1 S系玻璃的着色-退色曲线

Fig. 1 Darkening and fading dynamic curves of S glasses

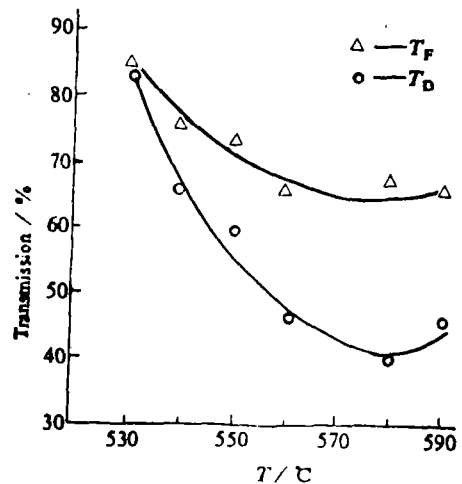


图2 分相热处理温度与( $T_D$ ), ( $\Delta T_F$ )值的关系

Fig. 2 Relationship between ( $T_D$ ), ( $\Delta T_F$ ) value and phase separated temperatures

### 2.3 退色动力学曲线的数学回归方法

由图1可见, 玻璃在停止光辐照后, 透过率随时间的延续呈对数趋势增加。因此我们提出将退色动力学曲线相对应的数学函数假定为对数函数, 则假设退色动力学曲线的方程为:

$$T = a + b \lg(\tau) \quad (1)$$

其中,  $T$ 为停止光辐照后的透过率,  $\tau$ 为退色时间,  $a, b$ 为两参数。

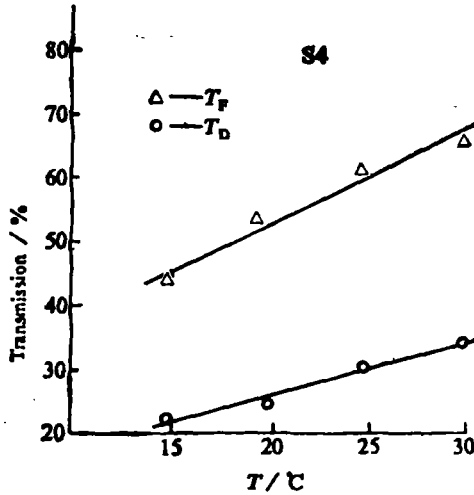


图3 环境温度与( $T_D$ ), ( $\Delta T_F$ )值的关系

Fig. 3 Relationship between ( $T_D$ ), ( $\Delta T_F$ ) value and environmental temperatures

对于 $n$ 个时间 $\tau_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, 300$ )及所对应的透过率 $T_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, 300$ ), 根据最小二乘法原理, 编制了计算机程序, 利用已存贮的数据, 用计算机对S系各个试样的退色曲线进行了数学回归分析, 得到了如式(1)所示的方程, 并求出了相关系数 $R_s$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 退色动力学过程的回归方程

通过数学模型分析及计算机回归分析, 得到了式(1)所示的方程, 根据 $a, b$ 两参数所对应的物理意义, 我们把式(1)改写如下:

$$T = A + B \lg(\tau) \quad (2)$$

其中,  $T$ 表示停止光照后玻璃的透过率,  $A$ 为饱和变暗度系数,  $B$ 为退色速度系数,  $\tau$ 为退色时间(s)。

曲线的物理意义是: 当回归曲线与退色曲线完全吻合时, 即相关系数 $R_s$ 为1时, 有:

$$\text{当 } \tau=1\text{s时, } T_D = A + B \lg 1, \text{ 即 } A = T_D$$

$$\text{当 } \tau=300\text{s时, } T_F = A + B \lg 300, \text{ 即 } B = (T_F - T_D) / \lg 300 \approx 0.4(\Delta T_F)$$

从上述推导可以看出,  $A$ 值与饱和变暗透过率( $T_D$ )有关,  $B$ 值与退色速度( $\Delta T_F$ )有关。因此, 我们把 $A$ 定义为饱和变暗度系数,  $B$ 定义为退色速度系数。显然 $A, B$ 值与玻璃组成、分相热处理温度、环境温度等诸多因素有关。

利用式(2)我们可以求得任一瞬间 $\tau_x$ 时玻璃的透过率 $T_x$ 和透过率的变化率 $dT/d\tau$ :

$$T_x = A + B \lg \tau_x$$

$$(dT/d\tau)_{\tau=\tau_x} = B / (\tau_x \ln 10) = B / (2.3\tau_x)$$

#### 3.2 光色玻璃退色曲线与回归曲线的比较

由回归方程式(2)所示, 我们得到了表征光色特性的两参数 $A$ 和 $B$ 。下表是S系玻璃在25°C下退色曲线的数学回归结果。由表可见, S系5种玻璃的组成、分相热处理条件的不同

导致具有不同的 $A$ 、 $B$ 值，但却都具有接近于1的相关系数 $R_2$ 值。

**S 系玻璃的回归参数**  
Regressive coefficients of S glasses

Coefficient	S1	S2	S3	S4	S5
$A$	23.1	31.8	15.5	17.3	20.3
$B$	19.9	14.2	19.2	17.2	22.5
$R_2$	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99

图4是玻璃S2和S3实际退色曲线(实线)与回归曲线(虚线)的比较。由上表和图4可以看出，S系玻璃的回归曲线与实际曲线的相关系数 $0.98 \leq R_2 < 1$ ，这表明了方程(2)能较好地描述玻璃的退色动力学过程。

### 3.3 分相热处理温度与 $A$ 、 $B$ 间关系

图2已表示了S2玻璃不同分相热处理温度与 $(T_D)$ 、 $(\Delta T_F)$ 值间的关系。图5、图6是S2玻璃的回归参数 $A$ 、 $B$ 随热处理温度的变化曲线。

由图2可知，随着热处理温度的升高，S2玻璃的饱和变暗透过率 $(T_D)$ 值逐渐减小，退色速度 $(\Delta T_F)$ 逐渐增大。在 $580^\circ\text{C}$ 时，S2玻璃的 $(T_D)$ 值降到最小， $(\Delta T_F)$ 值却升到最大。当分相热处理温度高于 $580^\circ\text{C}$ 时，玻璃的 $(T_D)$ 值反而增大， $(\Delta T_F)$ 值则相应减小。因此，不难获得S2玻璃的最佳热处理条件。然而图5和图6却更明确地表明了 $580^\circ\text{C}$ 是分相热处理的转折温度。从图5和图6可以看出，回归参数 $A$ 值随热处理温度的升高而减小，并在 $580^\circ\text{C}$ 处达到极小值，而 $B$ 值却随热处理温度的升高而增大，在 $580^\circ\text{C}$ 时出现了极大值。这表明了运用回归参数 $A$ 和 $B$ 来描述玻璃的光色性能与常用的 $(T_D)$ 、 $(\Delta T_F)$ 值的描述是一致的。

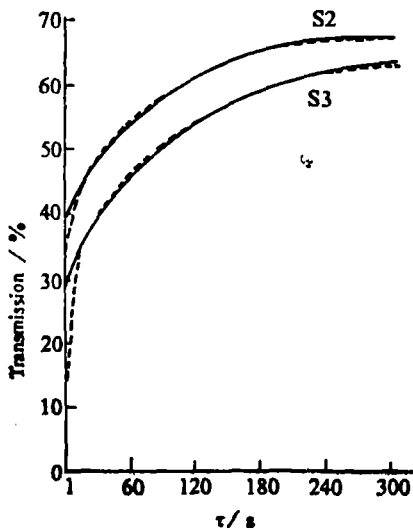


图4 退色曲线与回归曲线的比较

Fig. 4 Comparison between fading curve and regressive curve

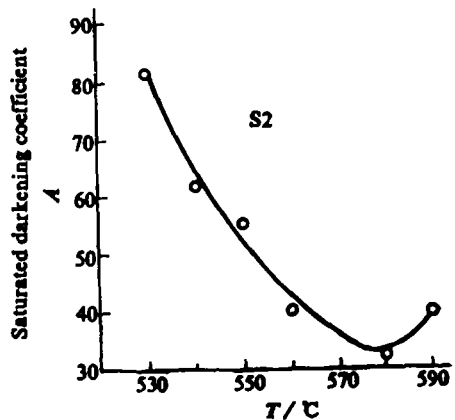


图5 不同分相热处理温度下的 $A$ 值

Fig. 5  $A$  value at different phase separated temperatures

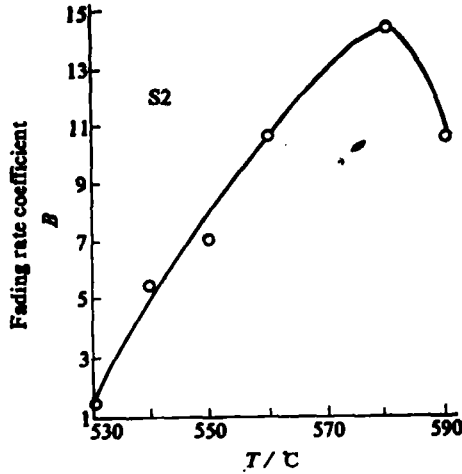


图6 不同分相热处理温度下的B值

Fig. 6 B value at different phase separated temperatures

### 3.4 环境温度对A、B值的影响

S4玻璃在不同环境温度下光色玻璃性能的变化趋势如图3所示。由图3可见,随着环境温度的升高,S4玻璃的( $T_D$ )值及( $\Delta T_F$ )值呈上升趋势。S4玻璃的退色曲线经数学回归分析处理后,得到了对应于( $T_D$ )、( $\Delta T_F$ )值的回归参数A和B,如图7和图8所示。

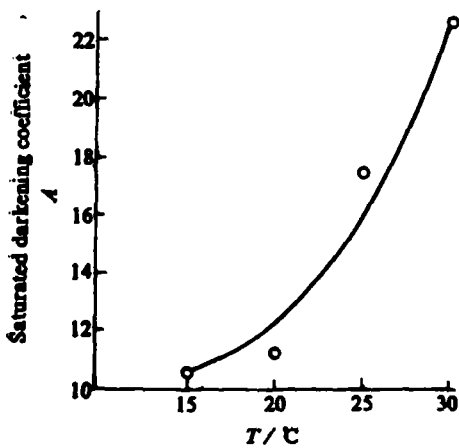


图7 A值与环境温度的关系

Fig. 7 Relationship between A value and environmental temperatures

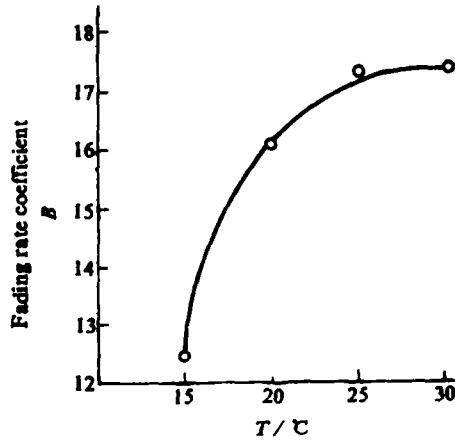


图8 B值与环境温度的关系

Fig. 8 Relationship between B value and environmental temperatures

由图3可见,在15~30°C范围内,S4玻璃随着环境温度的升高,相对应的饱和变暗度系数A值和退色速度系数B值也随之呈上升趋势。这与我们以上得出的( $T_D$ )值和( $\Delta T_F$ )值随环境温度的升高而增大的结论是一致的。

## 4 结 论

(1)通过对S系光色玻璃退色动力学过程的数学回归分析,得到了表征退色过程中光色

性能的参数方程, 即  $T = A + B \lg(\tau)$

(2) 利用参数方程求出的回归曲线与实验退色曲线的相关系数  $R_2$  接近于 1, 这表明回归方程能较好地反映出光色玻璃的退色动力学过程。

(3) 在不同的热处理温度下及不同的环境温度下, S 系玻璃退色动力学曲线的回归参数  $A$  和  $B$  能较好地反映玻璃的退色动力学过程。

### 参 考 文 献

- 1 Цехомский В А. Фотохромные оксидные стекла. Физика и химия стекла, 1978; 4(1):3
- 2 沈菊云, 王木章. 影响 AgX 光色玻璃特性的几个物理因素. 硅酸盐学报, 1984; 12(2): 202
- 3 Bach H, Gliemerth G. Phase separation in phototropic silver-halide -containing glasses. J Am Ceram Soc, 1971; 54:528
- 4 徐跃萍, 李家治, 沈菊云.  $K_2O-MgO-Al_2O_3-P_2O_5-B_2O_5$  系统玻璃分相和光色性之间的关系. 无机材料学报, 1990; 5(4): 307
- 5 Araujo R J. Kinetics of bleaching of photochromic glass. Appl Opt, 1968; 7(5): 781
- 6 Araujo R J, Stookey S D. Photochromic glass. Glass Ind, 1967; 48(12): 687
- 7 Araujo R J, Borrelli N F, Nolan D A. The influence of electron-hole separation on the recombination probability in photochromic glasses. Phil Mag(B), 1979; 40(4): 279
- 8 Araujo R J, Borrelli N F, Nolan D A. Further aspects of the influence of electron-hole separation on the recombination probability in photochromic glasses. Phil Mag(B), 1981; 44(4): 453

## THE MATHEMATICAL REGRESSIVE ANALYSIS OF THE FADING DYNAMIC PROCESS IN PHOTOCHROMIC GLASSES

Feng Zhijian Shen Juyun Li Jiazhi

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

**ABSTRACT** The photochromic properties of several AgX photochromic glasses of different compositions are studied, and the mathematical regressive analysis is applied to the fitting of the curves of the glasses with the help of computer and an empirical fading dynamic curve equation is obtained, as follows:

$$T = A + B \lg(\tau)$$

It shows that the coefficient  $A$  and  $B$  similarly tend to increase with the saturated darkening transmission and fading rate respectively. With the help of the equation, we can judge the fading dynamic process of glasses for different phase-separated temperatures and environmental temperatures.

**KEY WORDS** photochromic glass, fading rate, saturated darkening transmission, regressive coefficient, parametric equation

Received: March 16, 1992.

Correspondent: Feng Zhijian, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050.