

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.04.006

矿物颜料颗粒度对色彩的影响

李 焕, 李俊锋, 李 婵, 梁金星

(武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430079)

摘 要: 选取不同颗粒度的岩肌、白翠末等矿物颜料, 采用简化的 Mie 散射理论, 研究矿物颜料颗粒度对色彩的影响。研究表明, 随着颜料颗粒度的减小, 白翠末和岩肌的光谱反射率明显增加, 颜色的明度值也均随之增加, 而其颜色饱和度随之降低, 且对于同种颜料而言, 随着颗粒度的改变, 颜色的色相有微小变化。

关键词: 矿物颜料; 颗粒度; 光谱反射率; 明度; 饱和度; 色相

中图分类号: P574.1+1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)04-0029-06

The Effects of Mineral Pigment Particle Size on Color

Li Huan, Li Junfeng, Li Chan, Liang Jinxing

(Department of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Several mineral pigments such as burnt carnelian and amazonite were selected and researched. The effects of mineral pigment particle size on color were studied by using the simplified Mie scattering theory. The results show that the spectral reflectance and color brightness increase obviously with the decreasing in pigment particle size, while the color saturation decreases. For the same kind of pigment, the pigment particle size has minute effect on hue.

Key words: mineral pigment; particle size; spectral reflectance; brightness; saturation; hue

0 引言

测量颜色是目前评估物体外貌的主要方法。传统材料在国际照明委员会 (International Commission on Illumination, CIE) 推荐的标准照明与观察几何条件下, 在整个漫射角范围内旋转样品时, 具有相同的颜色。但是, 许多现代材料具有因角变色性, 即其颜色的改变是照明与观察几何条件的函数, 如含有金属片或珠光颜料的涂料就是一个典型的例子。已有相关研究表明, 对于大部分具有金属光泽的材料, 样品间颜色差异的视觉感知与 3 种不同几何测量

条件下得到的颜色差异的加权平均具有较大的相关性^[1-2]。对于具有较强反射特性的物体表面而言, 其颜色随测量的几何条件变化而变化, 故对于这类物体表面, 若仅作颜色的测量, 显然不符合基于人眼视觉系统的评价标准, 从而不足以评价其总体外貌。视觉感知信息包括颜色、颗粒感、粗糙感、纹理结构、光泽感、透明感 (半透明感) 等。国际照明委员会规定了表征物体外貌的 4 个参量, 即颜色、光泽度、透明度和纹理^[3]。英国国家物理实验室 (National Physical Laboratory, NPL) 对物体总体外貌的定义是: 物体总体外貌是颜色、光泽度、透明度和纹理的统

收稿日期: 2015-05-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 基金资助项目 (2012CB725302), 国家自然科学基金资助项目 (61275172)

作者简介: 李 焕 (1989-), 女, 山东菏泽人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为文物全外貌特征和文物数字化保护,

E-mail: wdlh2013@163.com

一,是由照明角度、颜色、照度水平和观察角度所组成的函数^[4]。其中,颗粒度是影响物体全外貌的重要因素,颗粒度的改变会进而影响物体的粗糙度、光泽感等。

2003年,国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)提出了采用心理物理实验评定颗粒感的标准方法;2009年,又定义了均方根颗粒度的概念,并提出了相应的测量方法;Kodak提出了颗粒度指数概念,并定义了颗粒感和颗粒度的概念;M. Elias等人通过对Clearwell石窟的赭石样品进行分析,证明了矿物质颜料颗粒度对颜色感知的影响显著^[5]。

从矿物颜料颗粒度对色貌的影响这一角度出发,基于光学角度,分析随着颜料颗粒度的变化而导致的色彩属性的变化,可为文化遗产真实的数字化典藏、艺术品的高保真复制以及历史文物色彩的真实虚拟再现提供理论支持。

微粒的许多性质与大块材料不同,研究其自然状态下的性质具有一定的实际意义。即使是相同的材料,颗粒与块状在很多方面的特性都有差异,因此,采用一般的针对块状或薄膜材料的复折射率光谱的实验方法来测量颗粒材料的复折射率光谱显然是不合适的。微粒的复折射率不能直接测量,必须通过实验测定某些量,并运用相应的理论来反演。透射法能够保持试样逼近自然状态,因此,本文通过透射率计算得到其复折射率,并采用Mie散射理论,从光学角度研究同种颜料不同颗粒度下的色相、明度、饱和度的变化,以期为古代壁画修复中颜料颗粒度的选择提供理论参考。

1 基本理论

1.1 Mie理论

Mie理论通过求解具有适当边界条件的Maxwell方程组,得到均匀球形粒子的光散射描述。在一定条件下,也可以求解非球形粒子(主要为圆柱形、椭球形的颗粒)以及颗粒内部折射率不均匀粒子的光散射。Mie理论通常研究的粒径参数($x=2\pi r/\lambda$)的范围为1左右。计算公式如下:

$$Q_{\text{ext}}(\tilde{n}, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\},$$

$$Q_{\text{sca}}(\tilde{n}, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [|a_n|^2 + |b_n|^2],$$

$$\Phi(\tilde{n}, x, \theta) = \frac{1}{Q_{\text{sca}} x^2} [|S_1|^2 + |S_2|^2].$$

式中: \tilde{n} 为粒子的复折射率, x 为粒径参数, θ 为散射角, a_n, b_n 为Mie散射系数。

$$C_{\text{ext}} = \pi r^2 Q_{\text{ext}} C_{\text{sca}} = \pi r^2 Q_{\text{sca}} C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}},$$

$$k = \frac{3}{4} c \frac{Q_{\text{abs}}}{r} = \frac{3}{4} c \frac{Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}}}{r},$$

$$s = \frac{3}{4} c \frac{Q_{\text{sca}}}{r} s' = (1-g) \frac{3}{4} c \frac{Q_{\text{sca}}}{r}.$$

式中: k 为吸收系数, s 为散射系数, g 为各向异性因子。

1.2 Kramers-Kronig色散关系

复折射率的实部和虚部并非2个独立的物理量,而是存在着一定的内在联系。这方面应用较多的就是Lorentz理论和Kramers-Kronig色散关系式。与Lorentz的振子理论相比,Kramers-Kronig(K-K)色散关系式不需依赖具体的物理模型,只需从物理量的基本性质和基本物理条件出发,运用数学的方法就可以推导出来。色散关系式将光学常数的实部和虚部耦合起来,K-K关系式因此得名。它是将色散过程和吸收过程联系起来的积分公式,即

$$n(\gamma_i) - 1 = \frac{2P}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{K(\gamma)\gamma}{\gamma^2 - \gamma_i^2} d\gamma,$$

式中: P 为函数的Cauchy积分主值, γ 为波数(与波长的关系为 $\gamma = \frac{1}{\lambda}$)。

当只需求得较窄波段内的复折射率光谱时,可以对K-K变换被积函数和积分区间做某种近似、外推和限制。K-K关系式由波长可表示为

$$n(\lambda_i) = 1 + \frac{2\lambda_i^2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{K(\lambda)}{\lambda(\lambda_i^2 - \lambda^2)} d\lambda.$$

1.3 辐射传输方程

辐射传输方程(the radiative transfer equation, RTE)描述了在方向 $\vec{\mu}$ (也可以用极角 θ, φ 表示, $\mu = \cos\varphi$)上的扩散通量平衡。相函数是各向同性的,所以角度 φ 在计算中并不出现。平衡指的是从 μ_k 方向的平行光通量 F_k 照在光学厚度为 τ 的介质层中,在 $d\tau$ 厚度内传播的辐射通量 f 。光在介质中传输的RTE为

$$\frac{df(\vec{\mu}, \tau)}{d\tau} = -\frac{f(\vec{\mu}, \tau)}{\mu} + \frac{\omega}{4\pi} \frac{\mu}{|\mu|} \left[\frac{F_k(\vec{\mu}_k, \tau)}{|\mu_k|} + \int \frac{f(\vec{\mu}_i, \tau)}{|\mu_i|} d\Omega_i \right].$$

2 实验

2.1 实验材料与仪器

1) 材料

不同颗粒度的岩肌、白翠末等矿物颜料,其平均

直径如表1所示,日本凤凰颜料台湾总代理安达有限公司;

450 g/m²的装裱白卡纸,扬森纸业有限公司;

新疆胶液,质量分数为10%的牛皮胶,天雅矿物颜料公司。

2) 仪器

Color-Eye 7000A型分光光度计,X-Rite公司生产,光学设置为散射/8°(钨丝灯照明测量)15.2 cm集成积分球2个光谱分析仪,可重复性(白板)为0.01 RMS ΔE CIE Lab,仪器间一致性(LAV)为0.08平均值CIE Lab,照明为脉冲氙,闪光次数/测量(正常使用)为1,测量时间小于1 s,可测光谱范围为360~700 nm,波长准确度为0.1 nm(400~700 nm),波长精密密度为0.05 nm(400~700 nm),波长间隔为10 nm。

Mastersizer 2000激光衍射仪,由英国马尔文仪器有限公司生产,其进样器为Hydro 2000MU(A),分析模式设置为通用模式,可以测量的粒径范围为0.020~2 000.000 μm。

2.2 实验样本的制作

以敦煌莫高窟壁画颜料研究成果为参照,将不同颗粒度的典型矿物颜料溶解在新疆胶液中,然后将混合溶液涂布在白卡纸上,得到各边长为2 cm的正方形色块样本,如此便可制作得到每种颜料具有一系列颗粒度梯度的颜色样本。

2.3 测试与分析

采用分光光度计,测量各色块在380~750 nm波长范围内的光谱信息和色度信息。采用d/8°几何测量条件,去除镜面反射成分,测量2次,求平均值,以消除测量随机误差,保证测量精度。

采用激光衍射仪,测试颜料的颗粒度。由于研磨的颜料颗粒形状不规则,现有粒径分析技术一般通过测量颗粒的相关参数来表示颗粒特征,等效圆球是其中常用的一种表述方式。Mie理论假设测量的颗粒是球形的,测量颗粒的相关特性,得出颗粒的体积(或质量),然后转化为球体的体积(或质量),计算出与颗粒体积(或质量)相等的球体的直径 $2r$,这就是等效球原理^[6-7]。本文采用激光衍射仪,并依据Mie理论^[8-11],测量颗粒在光路中的衍射角度和强度,得到一维数据及数据分布。

根据Mie散射理论,由颜料的复折射率和粒径参数($2\pi r/\lambda$),得到不同颗粒度岩肌的吸收系数 K 、散射系数 S 、反照率和光学厚度 τ 。

通过测量色度值 L, a, b 值,计算得到同种颜料不同颗粒度平均粒径下的明度和饱和度值。

通过测量色度值 a, b 值,计算得到同种颜料不同

颗粒度平均粒径下的色相角,根据此色相角,在色度图中判断得出色相。

3 结果与讨论

3.1 颜料颗粒度对光谱反射率、复折射率的影响

不同颗粒度的白翠末、岩肌颜料样本的光谱反射率如图1所示。

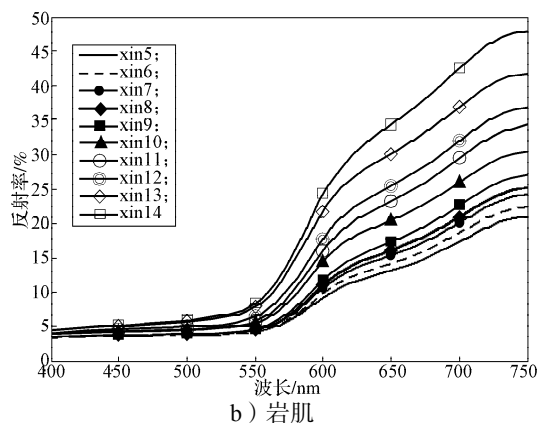
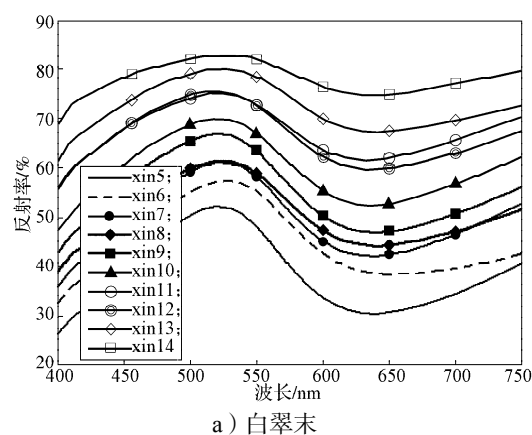


图1 不同颗粒度的白翠末、岩肌颜料的光谱反射率
Fig. 1 Spectral reflectance of pigment with different particle sizes

图1中的xin5, xin6, ..., xin14, xin表示溶解颜料使用的是新疆胶液,数字表示颗粒度序号,序号越大,颗粒度越小。

由图1可知:白翠末和岩肌颜料颗粒平均粒径越小,颜料的光谱反射率越大;对于同种颜料,其不同颗粒平均粒径的光谱反射率曲线形状相似。这是因为随着矿物颜料颗粒度的减小,反射曲面越多,当光照射时,颗粒的反射强度也随之增强。

结合Mie理论与K-K色散关系式,对已有透过率光谱的颗粒材料的复折射率进行理论反演。Mie理论的反演方法属于经验反演法,结合经过简化的K-K关系式,在迭代过程中,不断地调整光学常数,直到测量的实验透过率光谱与计算的拟合透过率光谱之间的偏差为最小时止。反演过程如图2所示。

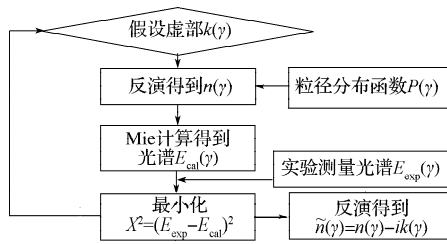


图2 复折射率反演流程图

Fig. 2 The inversion process of complex refractive index

通过上述反演，得到颜料的复折射率，以岩肌为例，其折射率的实部 n 和虚部 k 如图3所示。

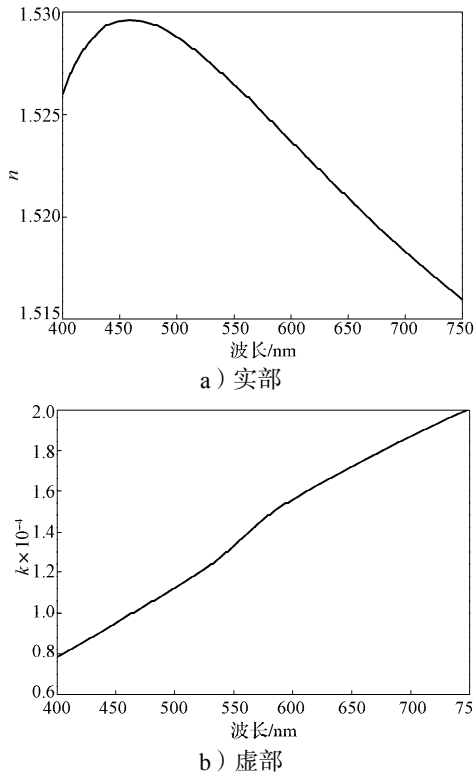


图3 岩肌复折射率的实部和虚部

Fig. 3 The complex refractive index of burnt carnelian

由图3可知，不同颗粒度的同种颜料，其复折射率相同。因复折射率无法直接用仪器测得，故需通过反演得到颜料的复折射率。

3.2 颜料颗粒度对吸收系数、散射系数、反照率和光学厚度的影响

不同颗粒度岩肌的吸收系数 K 、散射系数 S 、反照率和光学厚度 τ ，分别如图4所示。由图4可知，岩肌的吸收系数、散射系数、反照率和光学厚度受颗粒度大小的影响明显，颗粒度平均半径越小，岩肌的吸收系数、散射系数和光厚度越大，颜料的反照率也越大，颜料层越不透明。这是因为光学厚度大，遮盖力就强，颜料层就越不透明，当颜料涂在底基上时，反射率光谱和颜色由颜料层主导；相反，当光学厚度小时，底基的反射光谱和色度占主导作用。

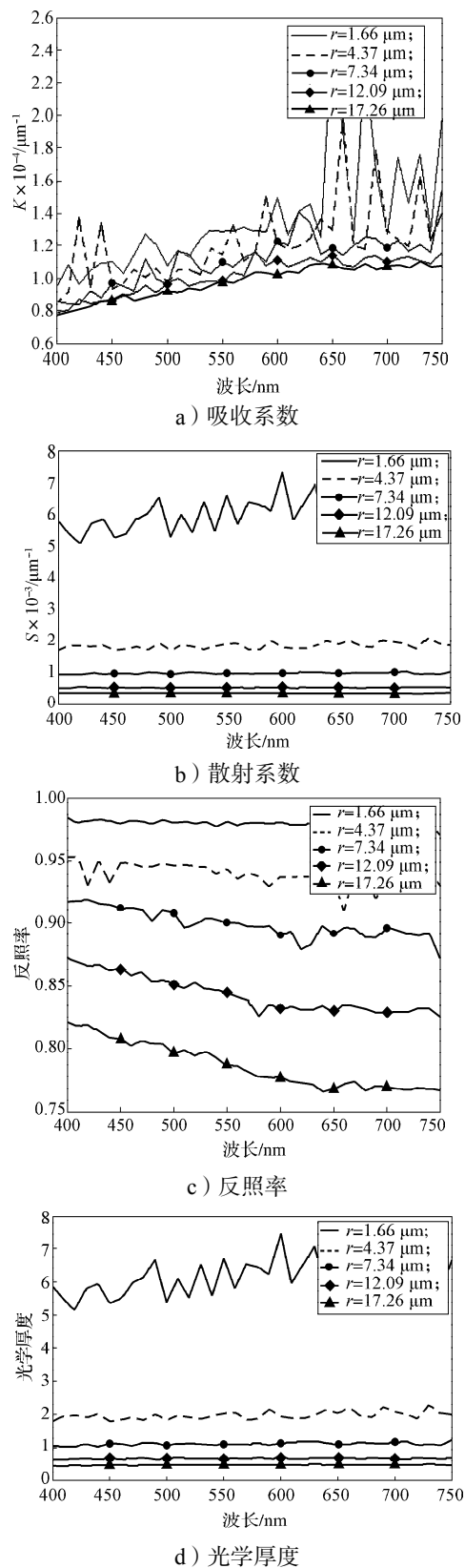


图4 不同颗粒度岩肌的吸收系数、散射系数、反照率和光学厚度

Fig. 4 The absorption coefficient, scattering coefficient, albedo and optical thickness of burnt carnelian with different particle sizes

3.3 颜料颗粒度对颜色明度和饱和度的影响

颜料颗粒度对颜色明度、饱和度的影响如图 5 和 6 所示。

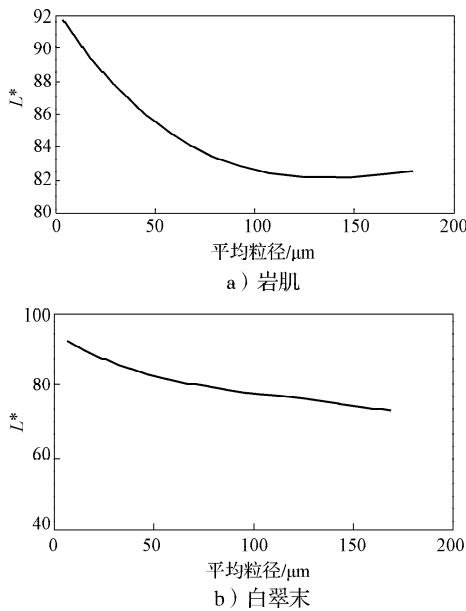


图 5 颜料颗粒度对颜色明度的影响

Fig. 5 Effects of pigment granularity on lightness

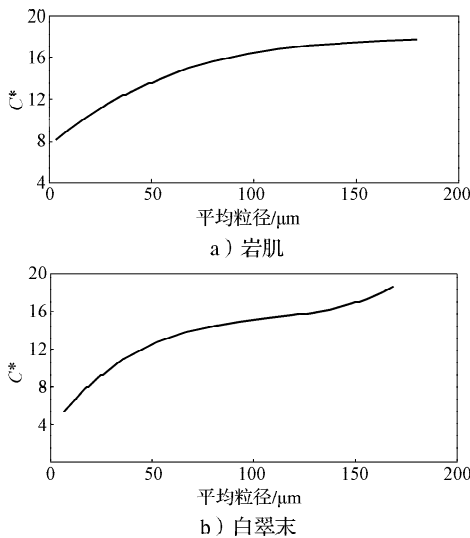


图 6 颜料颗粒度对颜色饱和度的影响

Fig. 6 Effects of pigment granularity on saturation

由图 5~6 可知, 随着颜料颗粒平均粒径的减小, 颜色明度呈现增大的趋势, 而饱和度则呈现减小的趋势。这是因为, 随着颜料颗粒平均粒径的减小, 颗粒的反射曲面越多, 当光线照射颗粒时, 颜料颗粒能够反射的光更多, 明度自然随之增大, 饱和度则随之下降。

颜色的饱和度和明度是由颜料粒子对光吸收和散射的性质决定的, 根据 Mie 理论, 颜料粒子的颗粒度决定其对光的吸收和散射能力, 即颜料颜色的饱和度和明度取决于颜料的颗粒度。

3.4 颜料颗粒度对色相的影响

颜料颗粒度对色相的影响如图 7 所示。

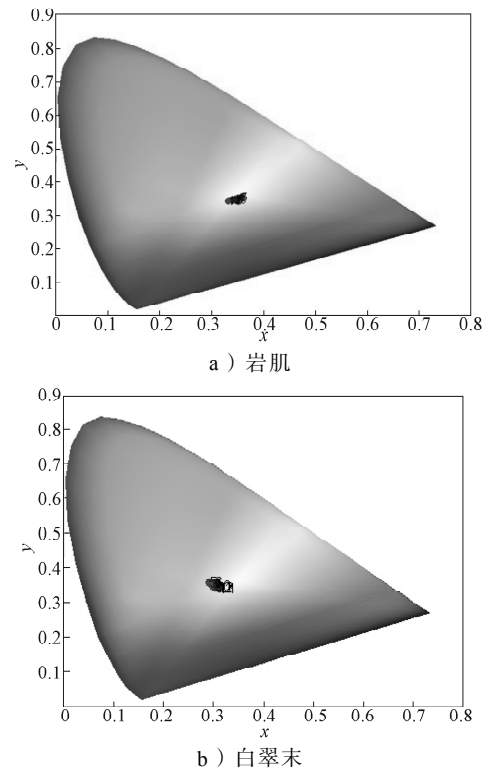


图 7 不同颗粒度颜料的色相图

Fig. 7 The chromaticity diagram of pigment with different particle sizes

颜料颗粒度的改变会影响颜料颗粒对光的吸收和散射, 进而影响色彩的饱和度和明度, 对颜色的色相也有一定的影响。由图 7 可知, 颜料颗粒度对颜色色相有一定的影响, 但影响较小 (由于变化较小, 需放大图像才可看出)。由图 1 中不同颗粒度的白翠末、岩肌颜料的光谱反射率在可见光内的分布可知, 尽管同种颜料不同颗粒度下的光谱反射率曲线形状相似, 但在红绿蓝光谱区间内的反射并不是等比例的, 即将同种颜料在不同颗粒度下的光谱反射率数据归一化后并不能完全重合, 以致同种颜料在不同颗粒度下呈现的色相有微小的变化。

岩肌与白翠末颗粒度的平均粒径 (D) 与色相角度的关系如表 1 与表 2 所示。

表 1 岩肌颗粒度的平均粒径与色相角度的关系
Table 1 The average particle sizes of burnt carnelian and hue angle

岩肌	xin5	xin6	xin7	xin8	xin9
$D/\mu\text{m}$	179.215	116.672	89.717	63.978	53.046
色相角度 $I(^{\circ})$	61.4	62.3	57.8	58.6	61.2
岩肌	xin10	xin11	xin12	xin13	xin14
$D/\mu\text{m}$	34.523	24.180	14.673	8.740	3.313
色相角度 $I(^{\circ})$	62.2	65.9	67.9	69.6	68.1

表2 白翠末颗粒度的平均粒径与色相角度的关系

Table 2 The average particle sizes of amazonite and hue angle

白翠末	xin5	xin6	xin7	xin8	xin9
$D/\mu\text{m}$	168.893	103.925	80.383	63.650	56.209
色相角度 /($^{\circ}$)	-13.7	-22.7	-17.9	-16.8	-12.4
白翠末	xin10	xin11	xin12	xin13	xin14
$D/\mu\text{m}$	41.494	21.667	19.818	13.919	6.524
色相角度 /($^{\circ}$)	-13.9	-14.2	-10.2	-18.5	-19.2

由表1和2中所示的色相角度变化趋势分析可知：岩肌随着颗粒度平均粒径的减小，色相角度总体上呈增大的趋势，颜料色相由黄色向黄绿色区域过渡；白翠末随着颗粒度平均粒径的减小，色相角度并无显著性的呈规律性变化，颜料色相大致上由红色向品红色区域过渡。

4 结论

以古代壁画修复中颜料色彩的准确匹配为目的，并以不同颗粒度的矿物颜料为研究样本，研究矿物颜料颗粒度对色彩的影响，试验结果表明，颜料颗粒度的改变影响着颜料对光的吸收和散射，进而影响着色彩的饱和度和明度，对颜色的色相也有一定的影响。

1) 随着颜料颗粒度的减小，白翠末和岩肌的光谱反射率明显增加，颜色的明度值也均随之增加；

2) 随着颜料颗粒度的减小，白翠末和岩肌的颜色饱和度随之降低，且对于同种颜料而言，随着颗粒度的改变，颜色的色相有微小变化。

参考文献：

- [1] Saris H J A, Gottenbos R J B, Van Houwelingen H. Correlation Between Visual and Instrumental Color Differences of Metallic Paint Films[J]. Color Research and Application, 1990, 15(4): 200-205.
- [2] [Anon]. ASTM E2194 Standard Practice for Multi-Angle Color Measurement of Metal Flake Pigmented Materials [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.
- [3] [Anon]. CIE Publ 175 A Framework for the Measurement of Visual Appearance[S]. Vienna: Central Bureau of the CIE, 2006: 175.
- [4] Dekker N, Kirchner E J J, Super R, et al. Total Appearance Difference for Metallic and Pearlescent Materials: Contributions from Color and Texture[J]. Color Research and Application, 2011, 36(1): 4-14.
- [5] Elias M, Chartier C, Prévot G, et al. Relationship Between Color and Composition of Ochres[J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 127: 70-80.
- [6] 舒霞, 吴玉程, 程继贵, 等. Mastersizer 2000 激光粒度分析仪及其应用[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2007, 30(2): 164-167.
- Shu Xia, Wu Yucheng, Cheng Jigui, et al. Mastersizer 2000 Laser Particle Size Analyzer and Its Applications[J]. Journal of Hefei Technology University: Natural Science, 2007, 30(2): 164-167.
- [7] 舒霞, 吴玉程, 陶庆秀, 等. Mastersizer 2000 分析报告解析[J]. 实验技术与管理, 2011, 28(2): 37-41.
- Shu Xia, Wu Yucheng, Tao Qingxiu, et al. An Analysis on Report of Mastersizer 2000 Laser Particle Size Analyzer [J]. Experimental Technology and Management, 2011, 28(2): 37-41.
- [8] Mishchenko M I, Travis L D, Lacis A A. Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002: 1-68.
- [9] Kippax P. Why Particle Sizing[M]. Worcestershire, UK: Paint & Coatings Industry, 2005: 70-72.
- [10] Günthert P, Hauser P, Radtke V. Effect of Pigment Particle Size on Application Properties[J]. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 1989, 19(1): 41-48.
- [11] Grainger R G, Lucas J, Thomas G E, et al. Calculation of Mie Derivatives[J]. Applied Optics, 2004, 43(28): 5386-5393.

(责任编辑: 徐海燕)