

文章编号: 1004-0609(2003)05-1206-05

纯金属颜色的定量计算^①

张玉平^{1, 2}, 张津徐¹, 吴建生¹

(1. 上海交通大学 教育部高温材料及高温测试开放实验室, 上海 200030; 2. 太原重型机械学院 材料分院, 太原 030024)

摘 要: 以 Au, Ag, Cu, Pt, Al, Zn, Mn 和 Ti 8 种纯金属为研究对象, 采用 CIE LAB 均匀色空间中的明度指数 L^* 和色品指数 a^* , b^* 定量描述金属的颜色; 运用固体物理学和色度学的基本理论, 研究了纯金属颜色的物理计算方法、可见光区域光学常数, 计算了纯金属的色度指数。金属颜色的计算结果和测量结果的对比表明, 采用物理方法计算金属的色品, 避免了由于样品制备和颜色测量等因素带来的种种误差。给出了 8 种纯金属颜色间的细微差别, 并就金属颜色的起因进行了初步探讨。

关键词: 金属; 颜色; 色度

中图分类号: TG 113.22

文献标识码: A

对于金属材料的颜色定量研究, 一般是根据色度学原理, 首先采用分光光度计测量其反射比, 然后通过有关公式计算色度指数如 CIE LAB 空间的 L^* , a^* 和 b^* , 或采用自动分光光度计直接测得金属的色度参数^[1-5]。影响颜色测量结果的因素很多, 主要为测色仪器的光度准确度和光度重复度、照明光源的明度和色调、测量的几何条件等测色条件以及样品表面粗糙度、致密度、污染程度等因素。此外, 由于某些材料样品制备难度较大, 也增加了测量的复杂性, 影响了试验结果的准确度和可信度。可见, 颜色测量方法虽然比较直接, 但有一定的局限性和不足。因此有必要从理论上探讨金属材料颜色的计算方法, 从而准确地认识和预测金属和合金的颜色, 为新材料的开发研究奠定基础。

本文作者将固体物理学的基本原理应用于色度学的金属颜色定量, 通过金属的光学常数计算纯金属的颜色。

1 金属颜色的定量描述

物体颜色的定量度量是很复杂的^[6], 它涉及光学、视觉生理学、视觉心理学和心理物理学等方面的许多问题, 为了能够得到一致的度量结果, 国际照明委员会 CIE 规定了一套标准色度系统, 称为 CIE 标准色度系统。目前多采用的是 CIE1976

(L^* , a^* , b^*) 色空间, 又称 CIE LAB 色空间。

在 CIE LAB 色空间中, 有一个垂直的明度轴 L^* 和 a^* , b^* 2 个色品轴。明度 L^* 取值 0 至 100, $L^* = 0$ 表示黑色, $L^* = 100$ 表示白色。 a^* 轴为红绿轴, a^* 为正表示红色, a^* 为负表示绿色; b^* 轴为黄蓝轴, b^* 为正表示黄色, b^* 为负表示蓝色; C^* 为颜色的彩度, $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, 表示明度轴到色空间某一点的水平径向距离。 C^* 越大, 表明色彩的饱和程度越大。

根据色度学理论, CIE LAB 色空间中的明度指数 L^* 和色品指数 a^* 和 b^* 可按式计算:

$$\begin{cases} L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \\ (Y/Y_n) > 0.008856 \\ a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \\ (X/X_n) > 0.008856 \\ b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \\ (Z/Z_n) > 0.008856 \end{cases} \quad (1)$$

式中 X_n , Y_n , Z_n 为标准照明体照射在完全漫反射体上, 再经过完全漫反射体反射到观察者眼中的白色刺激的三刺激值, 可由相关标准直接查得。 X , Y , Z (当视场为 10° 时, 用 X_{10} , Y_{10} , Z_{10} 表示) 为颜色样品的三刺激值, 是表征颜色的最基本参数, 色度学中其它各种表色数据都是由这 3 个参数换算而来的。

样品的三刺激值 X , Y , Z 的具体计算公式如下:

① 基金项目: 上海市科研基金资助项目(99JC14021, 00ZE14035)

收稿日期: 2002-11-06; 修订日期: 2003-03-03

作者简介: 张玉平(1964-), 女, 副教授, 博士。

通讯联系人: 吴建生, 教授, 上海交通大学教育部高温材料及高温测试开放实验室, 上海 200030; 电话: 021-62932600; E-mail: jsyu@mail.sjtu.edu.cn

$$\begin{cases} X = K \int S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y = K \int S(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z = K \int S(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{cases} \quad (2)$$

式中 λ 为光波波长; $R(\lambda)$ 为样品的光谱反射比; $S(\lambda)$ 为标准光源的相对功率分布; $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ 为标准观察者的光谱三刺激值; K 为归化系数, $K = \frac{100}{\sum S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta \lambda}$ 。

根据固体物理学基本理论, 金属为耗散介质或吸收介质, 具有复数介电常数 ϵ 和复数折射率 $N = n - ik$ 。当光波垂直入射时, 反射比可由式(3) 确定^[7, 8]:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3)$$

可见, 如果金属的折射率 n 和消光系数 k 已知, 就可以通过上述表达式计算反射比 R , 然后求得颜色的三刺激值 X , Y , Z 和色度指数 L^* , a^* , b^* 。

对于 Au, Ag, Cu 和 Al 等常见金属, 一些光学手册或有关光学性能的文献提供了相关的光学常数, 这样就使得通过计算获得金属颜色的定量数据成为可能。

2 金属颜色的计算

以常见的 Au, Ag, Cu, Pt, Al, Zn, Mn 和 Ti 8 种金属为研究对象, 根据文献[9 - 11] 提供的可见光区对应于不同波长的 n 和 k 值, 利用式(3) 计算出各金属在相应波长下的反射比 R 。其中 Zn 是例外, 由于没有找到它的 n 和 k 值, R 直接取自于文献[9] 中的反射比数据。

金属的反射光谱如图 1 所示。知道了金属的反射比 R , 就可以利用积分式(2) 求解三刺激值 X , Y , Z 。通过求和来近似积分, 采用等波长间隔法计算颜色的三刺激值^[12], 波长间隔 $\Delta \lambda$ 为 10 nm, 积分的波长范围是 380~ 780 nm。为此, 对各金属的 $R(\lambda)$ 曲线通过数值分析中的插值方法求出 380, 390, 400, ..., 780 nm 等 41 个波长所对应的 R 值。在颜色计算中, 选用 D65 标准光源和 10° 标准观察视场, 这样公式(2) 中的 $S(\lambda)$ 和 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ 分别对应于 D65 的相对光谱功率分布 $S(\lambda)$ 和 (X_{10}, Y_{10}, Z_{10}) 色度学系统中的色度函数 $\bar{x}_{10}(\lambda)$, $\bar{y}_{10}(\lambda)$, $\bar{z}_{10}(\lambda)$ 。 (X_{10}, Y_{10}, Z_{10}) 色度学系统中的

三刺激值 X_{10} , Y_{10} , Z_{10} 的计算公式如下:

$$\begin{cases} X_{10} = K_{10} \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) R(\lambda) \Delta \lambda \\ Y_{10} = K_{10} \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) R(\lambda) \Delta \lambda \\ Z_{10} = K_{10} \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) R(\lambda) \Delta \lambda \end{cases} \quad (4)$$

式中 加权系数 $S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda)$, $S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda)$ 和 $S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda)$ 的具体数值见参考文献[12]。

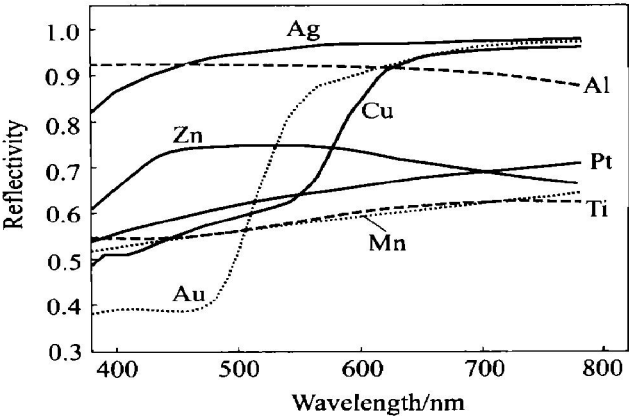


图 1 金属的反射光谱

Fig. 1 Reflecting spectra of some pure metals

计算结果表明, 各金属的 X_{10}/X_n , Y_{10}/Y_n 和 Z_{10}/Z_n 均大于 0.008 856, 因此, CIE LAB 色空间中的 L^* , a^* , b^* 指数可由式(1) 计算出来。其中 X_n , Y_n 和 Z_n 分别为 94.83, 100.00 和 107.38^[12]。金属的颜色计算结果见表 1 和图 2。

3 金属颜色的计算结果与测量结果的对比

为了验证上述颜色计算结果的可信度, 采用美国 ELREPHO 2000 分光测色仪, 对部分金属的 L^* , a^* , b^* 进行测量。测量时选用的照明体, 观察视场和照明-观测条件与前述颜色计算选用的完全相同, 选用高纯度(99.99%) 的纯金属 Cu, Al 和 Zn, 试样表面经 600# 水砂纸磨光, 磨痕方向一致。为减小表面氧化对颜色测量的影响, 测色在试样磨光后马上进行, 测色结果见表 1。

研究表明, 色品 a^* 和 b^* 的值不受测色仪器、照明测量条件和试样状态等颜色测量条件的影响^[13], 因此本试验得到的色品测量结果能够真实反映材料的色调特性。对比表 1 中金属 Cu, Al 和 Zn 颜色的计算结果和测量结果, 可以看出色品

表 1 纯金属的色度指数(D65/10°, 0/d 条件, 磨光表面)

Table 1 Color indexes of pure metals(D65/10°, 0/d condition, ground surface)

Metals	Calculated color indexes							Measured color indexes						
	L^*	a^*	b^*	C^*	x	y	Y	L^*	a^*	b^*	C^*	x	y	Y
Au	90.36	4.2	36.0	36.2	0.384 9	0.395 0	77.09							
Cu	89.98	12.4	13.4	18.3	0.356 6	0.347 0	76.27	73.10	13.5	13.5	19.1	0.366 8	0.348 8	45.31
Pt	83.88	0.7	4.4	4.5	0.323 4	0.339 5	63.83							
Ti	80.90	1.3	3.5	3.7	0.322 8	0.337 2	58.28							
Mn	80.53	0.8	3.1	3.2	0.321 2	0.336 9	57.62	49.40	0.1	1.1	1.1	0.317 3	0.334 4	17.92
Ag	98.33	- 0.3	2.7	2.7	0.318 0	0.335 9	95.74							
Zn	88.99	- 1.6	0.8	1.8	0.312 9	0.333 6	74.15	69.92	- 1.9	- 1.6	2.5	0.306 9	0.328 8	40.63
Al	96.83	- 0.3	- 0.3	0.4	0.313 0	0.330 6	92.02	72.94	- 0.2	- 0.3	0.4	0.312 7	0.330 4	45.07

注：由于 Mn 的样品制备较为困难，表中的数据仅供参考

指数 a^* 和 b^* 的理论值和测量值基本相同，说明采用上述物理方法可以计算金属的色品，而明度指数 L^* 的测量值却低于理论值，二者相差较大。由于色品计算避免了因样品制备和颜色测量等因素带来的种种误差，因而结果更为准确、可信。

金属明度计算值和测量值存在差别的原因可分析如下：

1) 颜色测量结果不仅受测色仪器，光源的明度、色调、饱和度，测量的几何条件等因素的制约，而且受样品的表面状态(表面氧化、表面粗糙度)的影响。如在本试验中，照明-观测的几何条件选用的是 CIE 规定的 0/d 照明，即样品被一束光垂直照射，采用光泽吸收阱吸收镜面反射通量，借助于积分球来收集漫反射通量，这样测得的表面反射比实际是样品在本条件下的漫反射比，因此测色样品的表面采用的是磨光表面。

2) 在颜色计算过程中，根据式 (3) 求出的是光束垂直入射在光洁而无污染的几何平面的反射比，是金属对光的全反射比，其物理意义和数值显然与实际样品在一定的测色条件下得到的粗糙表面的漫反射比有一定的差异，其结果是反射比 R 的计算值大于实测值，由式 (1) 和 (2) 得到的三刺激值和明度 L^* 的计算值也大于实测值。

4 结果讨论

根据能带理论，金属的能带具有导带，能带上部存在有大量的空轨道，而且相邻轨道的能量相差极小^[14]。因此，任何一种波长的光子进入金属表面，都可以将电子激发到能带上部的空轨道。当金属晶体表层部分的电子受激而跃迁到较高能态时，很快又将跳回到较低能态而放出光子，所以绝大部分光子进入反射波中。所反射的光一般都包括所有

可见波长的光，所以显白色。金属反射光的能力极强，大部分金属的光滑表面都将反射入射光的 50% 以上。这些反射光所产生的光泽，不仅使绝大部分金属为银白色，而且使金属晶体表现出特有的金属光泽。

根据色品指数 a^* 和 b^* 计算值的大小，将 8 种金属依次排列，结果如图 2 所示。由图可知，从 a^* 值看，Cu 最大，颜色最红， a^* 值沿 Cu→Au→Ti→Mn→Pt→Al→Ag→Zn 顺序减少，其中 Al, Ag, Zn 的 a^* 值为负，且以 Zn 的 a^* 值最小(- 1.6)，略

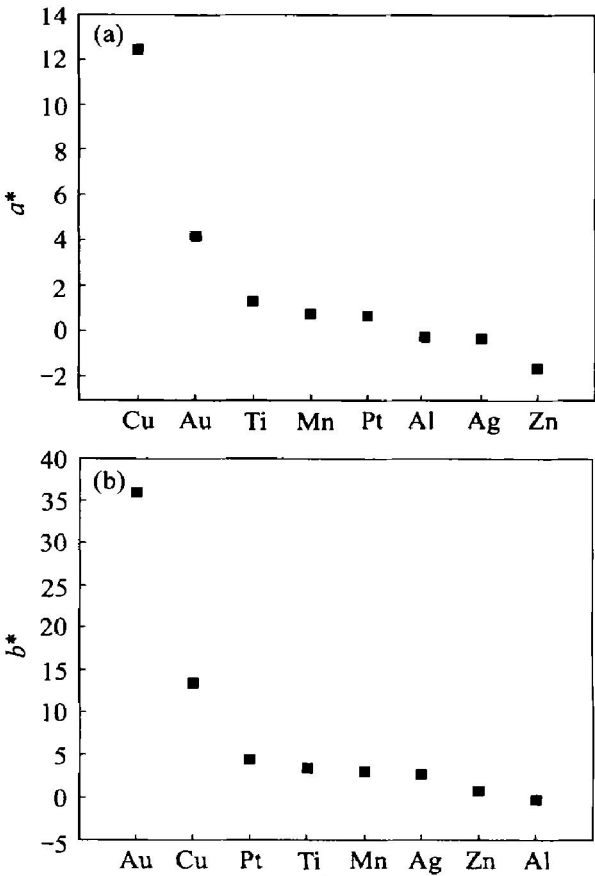


图 2 八种金属的色品指数
Fig. 2 Chromatic indexes of 8 kinds of pure metals

含绿色。从 b^* 值看, Au 最大, 颜色最黄, 黄色沿 $\text{Au} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Pt} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Zn}$ 依次减弱, 它们都有不同程度的黄色成分, 只有 Al 的 b^* 值最小 (-0.3), 颜色微蓝。各金属的 b^* 值均大于 a^* 值, 说明这 8 种金属的色调含黄色成分较多 (Al 除外), 红绿成分较少 (Cu 除外), 因此彩度 C^* 的排序与 b^* 完全相同, Au 和 Cu 较大, 其余金属则很小, 接近无彩色。通常所说的 Au 的“金黄色”是以黄为主, 黄中带红, 彩度最大; Cu 的“铜红色”含有一定的红色和黄色, 黄色略少, 与 Au 相比, 明度相近, Cu 偏红而黄色不足; Pt, Ti, Mn, Ag, Zn 的彩度低于 5, 都具有通常所说的“银白色”色泽, 其中 Ag 的颜色明亮微黄, Pt 则颜色较暗, 所含的黄色成分也稍多, Zn 的颜色偏绿, 而 Ti 和 Mn 颜色相近, 为银灰色; Al 为亮白色。

通过图 3 所示各金属的颜色, 我们对不同金属的颜色有了更准确清晰的认识。不同金属的颜色差异是由于反射比 R 或消光系数 k 随波长的变化不同所致。由图 1 可见, 银在光谱的紫色之末端具有稍小的反射比, 使它具有淡黄的“暖”光泽 (较小的正 b^* 值)。铜与金在可见光谱的长波端反射较大, 从而使得它们分别具有铜红色与金黄色。这是因为它们的外层电子组态为 $(n-1)d^{10}ns^1$, d 电子在光谱蓝色部分的较高能级中的态密度没有像在红色部分的低能级中那样高。因而, 它们表面反射光中蓝紫光的成分比较少, 从而呈现出不同程度的红色、黄色。

银和金同属贵金属, 在周期表中处于同一副族, 但两者的颜色有着明显的差异, 相对论效应可能起主要作用。Au 的 $6s$ 电子与 Ag 的 $5s$ 电子的

能差大约稳定在 15 eV 。按相对论计算, Ag 的 $5s$ 的轨道与 $4d_{5/2}$ 轨道之能差为 3.5 eV , Au 的 $6s$ 轨道与 $5d_{5/2}$ 的轨道能差为 $2.38 \text{ eV}^{[15]}$ 。Ag 的能差较大, 需能量较大的紫外光照射方能激发, 所以单质对可见光主要为反射, 故可见光为白色。Au 的能差较小, 吸收了部分紫、黄、绿光, 而反射黄红色, 所以金具有特有的黄色, 而且黄色中含有一定的红光。

5 结论

结合固体物理学和色度学的基本理论, 探讨了金属颜色的物理计算方法。通过光学常数计算金属的色品, 避免了由于样品制备和颜色测量等因素带来的种种误差, 结果准确, 可用来研究金属的颜色及其差别, 将不同金属的色泽通过理论计算的方法准确地定量并区分开来。在所研究的 8 种金属中, Au 的颜色以黄为主, 黄中微红, 色泽明亮, 属金黄色; Cu 的颜色中含有一定的红色和黄色, 属铜红色, 与金的颜色相比, 明度相近, 但铜偏红而黄色不足; Pt, Ti, Mn, Ag, Zn 呈“银白色”, 其中 Ag 的颜色明亮微黄, 与 Ag 相比, Pt 则颜色较暗, 所含的黄色成分也稍多; 而 Al 呈亮白色。

致谢:

本研究工作得到了上海市科委的大力资助, 在此表示衷心感谢。

REFERENCES

- [1] ZHANG Yurping, ZHANG Jinxu, WU Jian-sheng. Quantitative research on color of ternary Cu-Mn-Zn alloys[J]. Materials Transactions JIM, 2002, 43(4): 741 - 744.
- [2] German R M, Guzowski M M, Wright D C. Color and color stability as alloy design criteria[J]. J Met, 1980, 32(3): 20 - 27.
- [3] Tamemasa H. Quantitative control over the color of gold alloys[A]. Proceedings of the 6th International Precious Metals Institute Conference: Precious Metals[C]. Oxford and New York: Pergamon Press, 1982. 323 - 349.
- [4] Maiorenko V M. Developing copper alloy with the required color properties[J]. Sov J Non-Ferrous Met, 1985, 26(8): 94 - 97.
- [5] LI Biaomian, WANG Yuguai. Color characteristics of Cu-Zr-Al alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China,

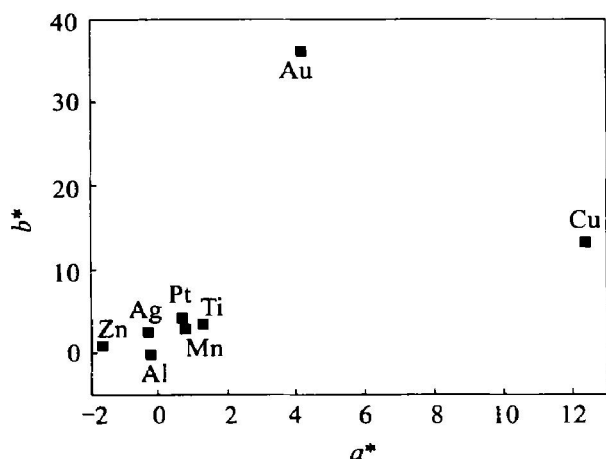


图 3 金属 Au、Ag、Cu、Pt、Al、Zn、Mn 和 Ti 的颜色

Fig. 3 Color of Au, Ag, Cu, Pt, Al, Zn, Mn, and Ti

- 1994, 4(3): 89 - 92.
- [6] 汤顺青. 色度学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1990. 69 - 99.
- TANG Shun-qing. Chromatics[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1990. 69 - 99.
- [7] Tilley R. Colour and the Optical Properties of Materials [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996. 232 - 233.
- [8] 周自强, 田智明, 王宁珠. 二元铜合金的光反射率与光阻尼系数[J]. 材料科学进展, 1989, 3(6): 500 - 504.
- ZHOU Zi-qiang, TIAN Zhi-ming, WANG Ning-zhu. Reflectance and damper coefficient of binary copper alloys [J]. Materials Science Progress, 1989, 3(6): 500 - 504.
- [9] William H C. Metals Handbook (Vol. 2) Properties and Selection-Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials [M]. Ohio: Metal Park, 1990. 1112 - 1175
- [10] Palik E D. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. Orlando: Academic Press INC, 1985. 283 - 399.
- [11] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd[J]. Phys Rev, 1974, B9: 5056 - 5069.
- [12] GB/T 3979 - 1997, 物体色的测量方法[S].
- GB/T 3979 - 1997, Methods of measuring the colour of materials[S].
- [13] 张玉平, 张津徐, 吴建生, 等. 二元黄铜表面色的定量研究[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): 152 - 155.
- ZHANG Yu-ping, ZHANG Jin-xu, WU Jian-sheng, et al. The quantitative research on the surface color of the binary brass[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): 152 - 155.
- [14] 蒋平, 徐至中. 固体物理简明教程[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000. 64 - 67
- JIANG Ping, XU Zhi-zhong. Introduction to Solid State Physics[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2000.
- [15] 任引哲, 王玉湘. 物质的结构与颜色[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1991. 31.
- REN Yin-zhe, WANG Yu-xiang. Structure and Color of Objects[M]. Beijing: Beijing Teacher's University Press, 1991. 31.

Color calculation of pure metals

ZHANG Yu-ping^{1, 2}, ZHANG Jin-xu¹, WU Jian-sheng¹

(1. Open Laboratory Of the Ministry of Education for High Temperature Materials and Testing,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2. Taiyuan Heavy Machinery Institute, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Using CIE LAB color system, the metal color was described by lightness index L^* and chromatic indexes such as a^* and b^* . The theories of solid physics and chromatics were introduced into the color calculation of chromaticity. Based on the optical constants, the reflectivity and color of eight pure metals such as Au, Ag, Cu, Pt, Al, Zn, Mn, and Ti were computed theoretically. Then, the calculated colors were compared with the measured ones. The results show that the calculated chromatic indexes are convincing because the physical calculation can avoid the errors from the color measurement and the sample condition such as roughness and oxidation. The color differences of eight metals and the origin of the metal color were also illustrated.

Key words: metal; color; chromaticity

(编辑 李艳红)