

УДК 666.293.522

*О.П. Рыжова, Р.И. Кисличная, Т.И. Нагорная***СТЕКЛОЭМАЛЕВЫЕ ЭТАЛОНЫ МЕР ЦВЕТА****ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр**

Обзор литературы по вопросам колориметрии показал, что цвет является одним из показателей эстетической оценки качества материалов и изделий различного назначения. При этом точность определения их цветовых характеристик позволяет более объективно оценить и качество материала. В связи с этим совершенствование метрологического обеспечения цветовых измерений является весьма актуальным как для самих процессов производства окрашенных материалов, так и для оценки их цветоустойчивости при воздействии различных факторов в период эксплуатации. Целесообразным и перспективным является использование новых материалов для создания эталонных наборов мер цвета и цветности, таких как эмалированные пластины разных цветовых тонов. В результате выполненных исследований разработаны отражающие меры цвета на основе разнотипных стеклоэмалевых покрытий на металле, предназначенные для проверки колориметров и компараторов. Определены оптимальные концентрации красящих компонентов и других мельничных добавок для получения покрытий с заданными цветовыми характеристиками. Установлена допустимая абсолютная погрешность наборов мер по координатам цвета $\pm 0,3$, по координатам цветности $\pm 0,002$.

Ключевые слова: стеклоэмали, цвет, источники света, координаты цвета, координаты цветности, стандартные образцовые меры цвета.

Введение

Области применения цветовых измерений в науке и в различных отраслях промышленности непрерывно расширяются. Цветовые измерения играют важную роль при оценке качества полиграфии, изделий из керамики и стекла, различных отделочных материалов из дерева, металла и пластика, продуктов легкой, пищевой, химической промышленности и т. д. Точность определения цветовых характеристик материала позволяет объективно оценить его качество [1,2].

Излучение разных длин волн возбуждает разные цветовые ощущения: от 380 до 470 нм имеют фиолетовый и синий цвет, от 470 до 500 нм — сине-зеленый, от 500 до 560 нм — зеленый, от 560 до 590 — желто-оранжевый, от 590 до 760 нм — красный [1,3]. Широко используемое визуальное определение цвета окрашенных изделий является весьма субъективным из-за ограниченных возможностей глазного аппарата человека.

Измерить цвет — значит выразить его через какие-то величины и, тем самым, опреде-

лить его место во всём множестве цветов в рамках некоторой системы. Цвет по своей природе трехмерен. Поэтому задание трёх координат цвета полностью определяет цвет в виде точки в цветовом пространстве. Различные требования, выдвигаемые практикой воспроизведения цвета, привели к созданию и использованию нескольких практических колориметрических систем.

Международной комиссией по освещению (МКО) в 1931 году были разработаны теоретические основы международной колориметрической системы. Например, система RGB базируется на первом законе оптического смешения цветов Грассмана: любой цвет можно получить при помощи трех линейно независимых цветов, количество их триад — бесконечно. В качестве основных единичных цветов приняты следующие монохроматические излучения: красный R ($\lambda=700$ нм, мощность 1 лм); зеленый G ($\lambda=546,1$ нм, мощность 4,6 лм); синий B ($\lambda=435,8$ нм, мощность 0,06 лм). При оптическом смешивании таких излучений образуется белый цвет. Недостатком данной системы является наличие

отрицательных координат для большей части реальных цветов.

Этот недостаток был устранен переходом от системы на основе реальных цветов RGB к системе с нереальными цветами XYZ по определенным уравнениям [4]. Отсутствие отрицательных удельных координат цвета и совмещение одной из координатных плоскостей с плоскостью нулевой яркости обеспечили удобное практическое использование данной системы. Модель XYZ является эталонной мастер-моделью практически для всех других цветных моделей, которые используются в технических областях, таких, например, как система L*a*b* и Lab.

В системе L*a*b* установлена связь между чистотой цвета (P) и цветовым тоном (λ) с одной стороны, и координатами цветности (x,y) международной системы XYZ – с другой; величина светлоты L (относительной яркости) равна координате цвета Y.

В системе Lab каждый цвет описывается тремя числами, обозначающими его положение в трехмерном пространстве. Первое число, или величина L, указывает на уровень светлоты цвета, значения «a» и «b» являются хроматическими компонентами: «a» изменяется от красного до зеленого, «b» – от синего до желтого. Однако, будучи абстрактной и сильно математизированной, эта модель остается пока что неудобной для практической работы.

Перевод координат цвета одной системы к координатам того же цвета другой системы является основой преобразования колориметрических систем.

Для возможности сопоставления результатов измерений цветов несамосветящихся предметов, выполняемых в разных странах и разными приборами, Международная комиссия по освещению (МКО) в 1931 году рекомендовала использовать при измерениях четыре источника света: А, В, С и D₆₅. Источник А соответствует освещению вольфрамовой лампой накаливания (цветовая температура T_и=2856 К), источник В – прямой солнечный свет (T_и=4874 К), источник С – свет неба затянутого тучами (T_и=6774 К). Источник D₆₅ с цветовой температурой 6504 К имеет в своём спектре определенную стандартом ультрафиолетовую составляющую [5,6].

В данной работе использован метод цветных координат (XYZ), в котором точность определения цвета зависит лишь от точности измерения спектроскопических характеристик

исследуемого вещества, что позволяет анализировать изменение цветового тона материала в зависимости от природы, структуры и концентрации в нем красящих компонентов.

Колориметрическая система XYZ даёт возможность строго идентифицировать цвет посредством координат цвета, или координат цветности x, y, z, что в свою очередь позволяет его воспроизвести.

Координаты цветности x, y, z связаны с координатами цвета X,Y,Z простыми соотношениями:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z};$$

$$x+y+z=1.$$

В качестве стандартных образцов мер цвета зачастую применяются специальные пленки, на которые нанесены органические пигменты. Последние в процессе эксплуатации изменяют свои цветовые характеристики, а сама органическая основа подвергается старению во времени. Для создания образцов мер цвета используют также глушенные стекла, которые не изменяют цветовые характеристики во времени, однако, применение их затруднено из-за неоднородности окраски и трудности воспроизводства заданного цветового тона этих стекол при тиражировании.

Наиболее перспективными в качестве образцов мер цвета являются наборы цветных эмалевых покрытий, характеризующиеся относительной простотой изготовления, не меняющие цветовые характеристики в процессе длительной эксплуатации. Цветовой эффект этих покрытий достигается путем глушения стекло-слоя синтетическими керамическими пигментами или другими неорганическими красителями [7].

Цель данной работы заключалась в разработке и изготовлении стеклоэмалевых эталонных наборов мер цвета на металлической подложке для проверки цветоизмерительной техники.

Методика проведения исследований и их результаты

Проанализировав цветовые характеристики эталонов атласа цветов Рабкина (660 эталонов), Манселла (1325 эталонов), «Радуга» (259 эталонов), определили требования к стеклоэмалевым образцовым мерам цвета, задаваясь цве-

товыми характеристиками, пределы которых представлены в табл. 1. Цветовые характеристики мер цвета определялись на спектроколориметре 3 Пульсар3 при источнике света 3 С3.

При создании наборов из эмалированных металлических пластин квадратной формы с размером стороны 50 или 80 мм разнообразных цветовых тонов решались следующие основные задачи: определение способа окрашивания стеклоэмалевого покрытия; выбор типа эмалей и неорганических красителей для получения стеклопокрытий с заданными цветовыми характеристиками; определение влияния состава композиции 3 эмаль-краситель-мельничные добавки 3 на цветовые свойства эмалевого слоя. Учитывая, что диффузно-отражательная способность покрытий зависит от таких факторов, как показатель преломления эмалевых стекол и глушителей, их химического состава, температуры варки эмалей, режима обжига стеклослоя и других особенностей технологии эмалирования металлов, в работе использовались различные виды эмалей и пигментов [3,8].

Цветные покрытия получали двумя способами: цветным глушением стеклослоя жаропрочными керамическими пигментами и ионным окрашиванием стекла в период его варки [3]. Синтез стекол для таких покрытий осуществлялся на основе натрий-боросиликатной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, путем введения в состав стекол дополнительных оксидов: TiO_2 , Sb_2O_3 ,

P_2O_5 , MgO и др. Пределы концентраций компонентов, входящих в состав используемых эмалей был следующим, мас. %: 41,0–49,3 SiO_2 ; 9,08–22,3 B_2O_3 ; 0,8–7,9 Al_2O_3 ; 9,0–15,8 Na_2O ; 2,0–17,0 TiO_2 ; 1,4–2,5 K_2O ; 1,2–2,0 P_2O_5 ; 5,6–6,42 Sb_2O_3 ; 0,8–1,5 MgO ; 0,015–1,82 CoO ; 0,025–0,5 Cr_2O_3 ; 1,75–5,3 F. Используемые эмали по водостойкости относятся к I-му и II-му гидролитическим классам, стеклопокрытия выдерживают действие 4%-ной уксусной кислоты в течение 3 мин.

Для получения сине-голубых покрытий в работе использовались синие пигменты в количестве от 0,5 до 10,0 мас.ч., в составе которых содержатся соединения кобальта и ванадия в виде алюминатов и силикатов. В зависимости от количества CoO цвет пигмента меняется от ярко- и темно-синего до голубого. Пигменты чистых светло-голубых тонов содержат алюминат никеля и фосфат меди, иногда оксид никеля [9].

Основным компонентом зелёных пигментов, которые использовались нами в количестве 0,5–5,0 мас.ч., является оксид хрома. Он обладает высокими хромоформными свойствами, незначительно (до 5%) растворяется в эмали. Пигменты наиболее чистых цветовых тонов содержат Cr_2O_3 с минимальным количеством примесей, например, Fe_2O_3 . Небольшие количества CaO в сочетании с Cr_2O_3 создают различные цветовые оттенки пигментов, от ярко-зеленого до голубовато-зеленого [8,9].

Таблица 1

Прогнозируемые цветовые характеристики эмалевых покрытий

Цвет покрытия	Пределы значений по координате цвета X	Пределы значений по координате цвета Y	Пределы значений по координате цвета Z	Пределы значений по координате цветности x	Пределы значений по координате цветности y
Красный	24,00–27,00	16,00–18,00	7,00–8,00	0,490–0,510	0,330–0,350
Розовый	51,00–54,00	48,00–50,00	54,00–55,00	0,320–0,340	0,300–0,320
Оранжевый	49,00–52,00	49,00–51,00	8,000–9,00	0,450–0,470	0,440–0,460
Желто-кремовый	60,00–63,00	60,00–62,00	42,00–43,00	0,350–0,370	0,360–0,380
Зеленый	13,00–16,00	18,00–20,00	9,00–10,00	0,320–0,340	0,420–0,440
Темно-зеленый	8,00–11,00	11,00–13,00	9,00–10,00	0,290–0,310	0,380–0,400
Бирюзовый	30,00–33,00	35,00–37,00	41,00–42,00	0,270–0,290	0,320–0,340
Голубой	44,00–47,00	43,00–45,00	75,00–76,00	0,260–0,280	0,260–0,280
Синий	12,00–15,00	9,00–11,00	36,00–37,00	0,200–0,220	0,170–0,190
Белый	79,00–82,00	82,00–84,00	94,00–95,00	0,300–0,320	0,310–0,330
Светло-серый	35,00–38,00	37,00–39,00	45,00–46,00	0,290–0,310	0,290–0,310
Серый	18,00–21,00	18,00–20,00	24,00–25,00	0,290–0,310	0,290–0,310
Темно-серый	15,00–18,00	16,00–18,00	21,00–22,00	0,290–0,310	0,290–0,310
Серо-черный	9,00–12,00	10,00–12,00	14,00–15,00	0,290–0,310	0,290–0,310
Черно-серый	6,00–9,00	6,00–8,00	8,00–9,00	0,290–0,310	0,290–0,310
Черный	4,00–7,00	5,00–7,00	7,00–8,00	0,310–0,320	0,310–0,330

Желтые пигменты в количестве 0,3–6,0 мас.ч. использовались для получения кремового и зелёного цветов. Они содержат оксиды сурьмы, хрома, титана, ванадия, а также селенид кадмия. Весьма перспективными являются пигменты на основе сульфида кадмия. Желтый цвет пигменту способны придавать соединения марганца и молибдена. Так, пигмент темно-кремового цвета содержит марганцевую шпинель $MnO \cdot Al_2O_3$ [9].

Для получения эмалевых покрытий ахроматических цветовых тонов (от светло-серого до черного) использовали черные пигменты в количестве 0,3–10,0 мас.ч.. Эти пигменты содержат соединения железа, хрома и меди. В них присутствуют также V_2O_5 и Na_2O . Для каждого цвета подбиралась соответствующая концентрация этих пигментов [8].

Розовые и красные пигменты (2,0–6,0 мас.ч.) использовали для получения эмалевых покрытий красного и розового цвета. Красные пигменты содержат соединения железа, хрома, марганца, меди, а также селенид кадмия. Розовые – на основе оксидов хрома и циркония [10,11].

Для получения покрытия белого цвета использовали титановую эмаль, что можно объяснить сильной ее заглуженностью. При толщине покрытия 0,07–0,1 мм коэффициент диффузного отражения составляет 95%. Такая толщина покрытия также обеспечивает хорошую термическую и механическую прочность [3].

Кроме выше сказанного, при получении эмалевых покрытий заданной толщины, равномерной по всей поверхности образца, учитывались такие факторы как: тип и количество суспендирующей добавки (глина часовьярская 4,0–6,0 мас.ч., глина положская 5,0–7,0 мас.ч., каолин положский 7,0–9,0 мас.ч.); тип и количество (0,025–0,500 мас.ч.) электролитов ($NaNO_2$, $NaNO_3$, KCl , H_3BO_3 , Na_2MoO_4 , Na_2SiF_6 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$); тонкость помола фритты по методу Лысенко (14,0–16,0) мл; температура обжига стеклоэмалевых покрытий (820–860°C).

Обсуждение результатов

Разработанные отражающие меры цвета на основе разнотипных стеклоэмалевых покрытий на металле предназначены для проверки колориметров и компараторов в лабораторных условиях. Рецептуры композиций и технология изготовления эмалированных металлических образцов обеспечивают хорошую воспроизводимость заданных параметров по координатам цвета и

цветности, а также минимальным порогам цветоразличия (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики стандартных образцовых мер цвета

Цвет покрытия	Координаты цвета			Координаты цветности	
	X	Y	Z	x	y
Красный	25,41	17,30	7,899	0,502	0,341
Розовый	52,42	49,05	54,50	0,336	0,314
Оранжевый	50,87	50,07	8,041	0,466	0,459
Желто-кремовый	60,06	61,16	42,24	0,367	0,374
Зеленый	14,49	18,89	9,576	0,337	0,439
Темно-зеленый	9,718	12,41	9,456	0,307	0,392
Бирюзовый	31,30	36,00	41,64	0,287	0,330
Голубой	45,08	44,66	76,04	0,271	0,269
Синий	13,28	10,98	36,46	0,218	0,180
Белый	80,59	83,57	94,67	0,311	0,322
Светло-серый	37,12	38,02	46,08	0,306	0,308
Серый	19,46	19,89	24,91	0,302	0,309
Темно-серый	16,70	17,05	21,43	0,302	0,309
Серо-черный	11,10	11,34	14,25	0,302	0,309
Черно-серый	6,984	7,083	8,836	0,304	0,309
Черный	5,988	6,125	7,236	0,309	0,316

В полученных наборах калибровочных пластин воспроизводятся как насыщенные и слабонасыщенные цвета, так и нейтральные с диапазоном по координате Y от 1 до 90. Проведенными исследованиями подтверждена стабильность цветовых характеристик образцов, в частности, их стойкость к воздействию излучения стандартного источника А (в течение 50 ч) и рассеянного дневного света (в течение 7 дней).

Предел допустимой абсолютной погрешности наборов мер по координатам цвета составляет $\pm 0,3$; предел допустимой абсолютной погрешности по координатам цветности $\pm 0,002$. Диапазон измерений координат цвета следующий: X=2,0–96,0; Y=2,0–88,0; Z=1,0–95,0; координат цветности: x=0,200–0,640; y=0,130–0,500.

Изготовленные меры цвета характеризуются механической прочностью, однородностью цвета, стабильностью цветовых характеристик во времени, стойкостью к колебаниям температуры и влажности; они удобны в обращении и незаменимы для визуального и автоматического контроля в заводских и лабораторных условиях.

Выводы

В результате выполненной работы по раз-

работке технологических параметров изготовления калибровочных пластин с заданными цветовыми характеристиками были выбраны типы эмалей, вид и количество неорганических красителей и определен способ окрашивания стеклоэмалевого слоя. Калибровочные образцы относительно легко воспроизводимы по качеству при тиражировании, что дает возможность их применения в виде наборов эталонных отражающих мер координат цвета и координат цветности с абсолютной погрешностью $\pm 0,3$ и $\pm 0,002$, соответственно.

Изготовленные эталоны мер цвета в виде эмалированных металлических пластин отличаются от полимерных и стеклянных длительным сроком службы, однородностью окраски, стабильностью цветовых характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кривошеев М.И., Кустарев А.К.* Цветовые измерения. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 240 с.
2. *Петров М.Н.* Компьютерная графика: Учебн. для вузов. – Изд-во «Питер», 2011. – 544 с.
3. *Технология эмали и защитных покрытий / Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.* – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
4. *Джэдд Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике: Пер. с англ. / Под ред. Л.Ф. Артюшина. – М.: МИР, 1978. – 592с.
5. *Домасев М.В., Гнатюк С.П.* Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. – Изд-во «Питер». – 2009. – 224 с.
6. *Новосельцев П.П.* Измерительные системы технического цветоведения // Мир измерений. – 2012. – № 10. – С.3-10.
7. *Мак-Дональд Р.* Цвет в промышленности. – М.: Логос, 2002. – 596 с.
8. *Бельский Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
9. *Пиц И.В., Масленникова Г.Н.* Керамические пигменты. – Минск: 3 Высшейшая школа3, 1987. – 132 с.
10. *Рижова О.П., Хохлов М.А., Голус В.І.* Дослідження впливу хімічного складу склофрит на оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені сульфоселенідом кадмію // Вопр. химии и хим.технологии. – 2013. – № 5. – С.162-166.
11. *Рижова О.П., Хохлов М.А., Кислична Р.І.* Безфтористі яскравозабарвлені склопокриття зі зниженою температурою випалу // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – № 3/4(23). – С.12-17.

Надійшла до редакції 10.11.2017

СКЛОЕМАЛЕВІ ЕТАЛОНИ МІР КОЛЬОРУ

О.П. Рижова, Р.І. Кислична, Т.І. Нагорна

Огляд літератури з питань колориметрії показав, що колір є одним із показників естетичного оцінювання якості матеріалів і виробів різного призначення. При цьому точність визначення їх кольорних характеристик дозволяє більш об'єктивно оцінити і якість матеріалу. В зв'язку з цим вдосконалення метрологічного забезпечення кольорних вимірювань є цілком актуальним як для самих процесів виробництва забарвлених матеріалів, так і для оцінювання їх кольоростійкості при дії різних факторів в період експлуатації. Цілеспрямованим і перспективним є використання нових матеріалів для створення еталонних наборів мір кольору і кольорності, таких як емальовані пластини різних кольорних тонів. В результаті виконаних досліджень розроблені відбиваючі міри кольору на основі різноманітних склоемалевих покриттів на метали, призначених для повірення колориметрів і компараторів. Визначені оптимальні концентрації забарвлюючих компонентів і інших млинових добавок для отримання склоемалевих покриттів із заданими кольорними характеристиками. Встановлена допустима абсолютна похибка наборів мір за координатами кольору $\pm 0,3$, за координатами кольорності $\pm 0,002$.

Ключові слова: склоемаль, колір, джерело світла, координати кольору, координати кольорності, стандартні зразкові міри кольору.

GLASS-ENAMEL STANDARDS OF COLOR MEASURES

O.P. Ryzhova, R.I. Kislichnaya, T.I. Nagornaya

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

A review of the literature on colorimetry showed that color is one of the indicators of aesthetic evaluation of the quality of materials and products used for various purposes. At the same time, the accuracy of determining the color characteristics enable to more objectively evaluate the quality of the material. In connection with this, the improvement of metrological support for color measurements is very relevant both for the production of colored materials themselves and for assessing their color stability in the maintenance under the influence of various factors. It is expedient and promising to use new materials to create reference sets of color and chromaticity measures, such as enamel plates of different color tones. As a result of our study, new reflecting measures of color based on various types of glass-enamel coatings on metal designed have been developed which are appropriate to the calibration of colorimeters and comparators. Optimum concentrations of coloring components and other mill additives have been established to obtain glass-enamel coatings with the specified color characteristics. The permissible absolute errors of the sets of measures were determined to be ± 0.3 (with respect to the color coordinates) and ± 0.002 (with respect to the chromaticity coordinates).

Keywords: glass enamels; color; light source; color coordinates; chromaticity coordinates; standard model of color measures.

REFERENCES

1. Krivosheev M.I., Kustarev A.K., *Tsvetovyye izmereniya* [Color measurements]. Energoatomizdat Publishers, Moscow, 1990. 240 p. (in Russian).
2. Petrov M.N., *Komp'yuternaya grafika* [Computer graphics]. Piter Publishers, 2011. 544 p. (in Russian).
3. Bragina L.L., Zubekhin A.P., Belyi Ya.I., *Tekhnologiya emali i zashchitnykh pokrytii* [Technology of enamels and protective coatings]. NTU «HPI» Publishers, Kharkov, 2003. 484 p. (in Russian).
4. Dzhadd D., Vyishetski G., *Tsvet v nauke i tekhnike* [Color in science and technology]. Mir Publishers, Moscow, 1978. 592 p. (in Russian).
5. Domasev M.V., Gnatyuk S.P., *Tsvet, upravleniye tsvetom, tsvetovye raschety i izmereniya* [Color, color management, color calculations and measurements]. Piter Publishers, 2009. 224 p. (in Russian).
6. Novoseltsev P.P. Izmeritel'nye sistemy tehnikeskogo tsvetovedeniya [Measuring systems of technical color science]. *Mir Izmerenii*, 2012, no. 10, pp. 3-10. (in Russian).
7. Mak-Donald R., *Tsvet v promyshlennosti* [Color in industry]. Logos Publishers, Moscow, 2002. 596 p. (in Russian).
8. Belenkiy E.F., Riskin I.V., *Khimiya i tekhnologiya pigmentov* [Chemistry and technology of pigments]. Khimiya, Leningrad, 1974. 656 p. (in Russian).
9. Pishch I.V., Maslennikova G.N., *Keramicheskiye pigmenty* [Ceramic pigments]. Vysheyschaya Shkola Publishers, Minsk, 1987. 132 p. (in Russian).
10. Rizhova O.P., Khokhlov M.A., Goleus V.I. Doslidzhennya vplivu khimichnogo skladu sklofryt na optychni kharakterystyky emalevykh pokryttiv, yaki zabarvleni sulfoselenidom kadmiyu [The study of the influence of the chemical composition of glass frit on the optical characteristics of enamel coatings that are colored with cadmium sulfoselenide]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2013, no. 5, pp. 162-166. (in Ukrainian).
11. Rizhova O.P., Khokhlov M.A., Kislichna R.I. Bezftorysti yaskravozabarvleni sklopokrittya zi znyzhenoyu temperaturoyu vypalu [Fluorine-free bright-colored glass coatings with reduced temperature of burning]. *Tekhnologicheskii Audit i Rezervy Proizvodstva*, 2015, vol. 3, no. 4(23), pp. 12-17. (in Ukrainian).