

OBJEKTIVNÍ HODNOCENÍ BAREVNOSTI KOBALTNATÝCH SMALTŮ

KAREL VYTRÁS,*) JOSEF SMETANA,**) JIŘÍ JANEČEK**)

*Vysoká škola chemicko-technologická, 532 10 Pardubice

**Vítkovice, Železářny a strojířny K. Gottwaldova, 706 02 Ostrava

Došlo 4. 8. 1978

Byl sledován vliv osvětlení na hodnocení barevnosti kobaltnatých smaltů. Trichromatické souřadnice barvy vzorků v kolorimetrickém trojúhelníku CIE-xy stejně jako jejich spektrální činitel odrazu Y jsou odvislé od stupně vypálení a vzájemná závislost těchto veličin může být v nejjednodušším přiblížení nahrazena regresními přímkami. Objektívni měření barevnosti smaltů může být využito ke kontrole vypalovacího procesu, popř. k jeho řízení a automatické regulaci.

ÚVOD

Ke konstrukci velkoobjemových věží různých průměrů a výšek, které mohou sloužit jako zásobníky na krmivo, zrniny a jiné hmoty, se používají tvarově jednoduché, avšak značně rozměrné plošné dílce, smaltované tmavomodrým anorganickým smalttem. Přes vysoký stupeň mechanizace a automatizace při nanášení smaltérských břeček a při řízení technologického procesu vypalování dochází k odchylkám v tloušťce vrstvy smaltu, struktury povrchu, kvality tepelného zpracování, tudíž i k odchylkám v barevnosti vypálených smaltů. Při sestavení pláště věže z velkého počtu dílů mohou být odchylky v barevnosti výrazné, což snižuje výsledný estetický dojem. Tradiční subjektivní způsob hodnocení odstínu smaltů přímo v provozních podmínkách je značně závislý na zkušenosti kontrolora a jeho okamžité psychické dispozici, na změnách v osvětlení a na řadě dalších vlivů, takže výstupní kontrolou mohou nakonec projít dílce, jejichž barevnost je zřetelně odlišná.

V tomto sdělení jsme se pokusili o objektivní hodnocení barevnosti smaltů pomocí trichromatického systému CIE [1, 2]. Tento systém popisuje každou barvu třemi hodnotami, tzv. trichromatickými složkami X , Y , Z , které je možno získat na základě fyzikálního měření normovaným postupem [3]. Při pozorování těles závisí výsledný barevný vjem jednak na spektrálním složení světla $H(\lambda)$, při kterém je povrch tělesa pozorován, jednak na procentové části záření, která se od tělesa odráží. Tuto část můžeme charakterizovat průběhem relativní spektrální odrazivosti (reflektance) $\rho(\lambda)$ v oblasti viditelného záření. Specifikace libovolné barvy v kolorimetrickém prostoru CIE — XYZ je pak dána vektorem $\bar{R}$, jehož složky X , Y , Z (obecně R) se vypočítají podle vztahu

$$R = \int_{\lambda} H(\lambda) \rho(\lambda) \bar{r}(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

ve kterém symbolem $\bar{r}(\lambda)$ jsou obecně označovány hodnoty trichromatických členitelů $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$. Pro praktické používání se přechází na rovinné zobrazení — kolorimetrický trojúhelník CIE — xy . Souřadnice v trojúhelníku (obecně r) se vypočítají podle vztahu

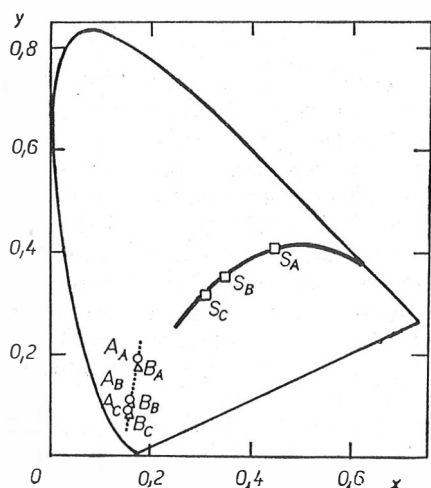
$$r = R/(X + Y + Z). \quad (2)$$

Trichromatické souřadnice x , y spolu s hodnotou spektrálního činitele odrazu Y pak plně vystihují daný barevný odstín.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly připraveny vzorky o rozměrech $3 \times 85 \times 85$ mm a hmotnosti 170–80 g, přičemž byly současně srovnávány dva druhy smaltů. Jeden z nich je původně používaný krycí kyselinovzdorný smalt (v dalším textu označen jako smalt B), druhý je nízkotavitelný krycí smalt, jehož vývoj byl nedávno s dobrými výsledky ukončen a který je zaveden do výroby (smalt A). Vypalovací podmínky byly sledovány v rozmezí 770 až 870 °C v intervalech po 20 °C, u každé teploty pro pět vypalovacích časů. Celý blok experimentů byl připraven na diskontinuální elektrické laboratorní peci PEK-OA (PLR) o příkonu 12 kW. Při přípravě souboru tak bylo získáno celkem 90 ploch obou druhů smaltů [4].

K měření reflektančních spekter byl použit spektrofotometr Spekol (Zeiss, Jena) s příslušným nástavcem. Hodnoty spektrální odrazivosti byly měřeny v oboru viditelného záření (380 až 770 nm) v intervalech po 10 nm. K přepočtu spektrálních



Obr. 1. Kolorimetrický trojúhelník CIE-xy s vyznačenou závislostí barevnosti smaltů na osvětlení. Poloha Planckova radiátoru jako funkce teploty (plná čára) s vyznačenými body smluvních bílých světél S_N (S_A , 2854 K; S_B , cca 4870 K; S_C , 6740 K); kroužky je vyznačen standardní vzorek smaltu A pro uvažované smluvní bílé světlo (A_A , A_B , A_C pro S_A , S_B , S_C), trojúhelníčky standardní vzorek smaltu B (B_A , B_B , B_C pro S_A , S_B , S_C).

charakteristik na hodnoty trichromatických složek a trichromatických souřadnic v systémech CIE jsme použili program pro samočinný počítač Odra 1013, který využívá metody sumace součinů ve stejných intervalech vlnových délek. Výpočet trichromatických složek systému CIE — XYZ naznačuje rovnice

$$R = k \sum_{\lambda} H(\lambda) \bar{r}(\lambda) \varrho(\lambda) \Delta\lambda, \quad (3)$$

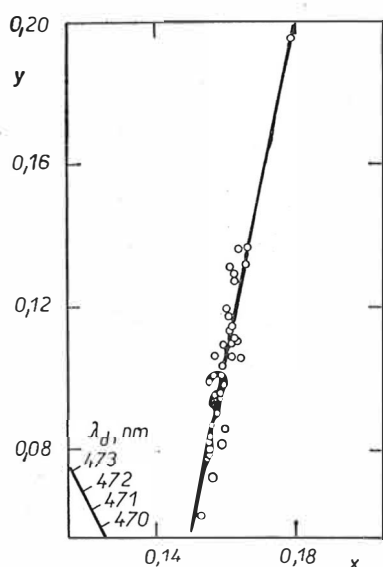
v níž $k = 100 / (\sum H(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda)$ představuje normalizační faktor, který převádí veličinu Y na procenta jasu vzhledem k tělesu ideálně odrážejícímu světlo ($\varrho(\lambda) = 100\%$ pro všechny vlnové délky). Trichromatické veličiny byly vyhodnoceny pro tři smluvní zdroje s relativním spektrálním složením $S_N(\lambda)$, a to pro smluvní bílé světlo A (rozžhavená wolframová žárovka s teplotou barvy 2854 K mezinárodní teplotní stupnice; rozložení spektrální energie je totožné s rozložením Planckova radiátoru při této teplotě), smluvní bílé světlo B (zdroj A se dvěma kapalinovými

filtry jako přiblížení k polednímu slunečnímu světlu, jehož teplota barvy je přibližně 4870 K) a smluvní bílé světlo *C* (zdroj *A* se dvěma kapalinovými filtry, imitující rozptýlené denní světlo, jehož teplota barvy je přibližně 6740 K).

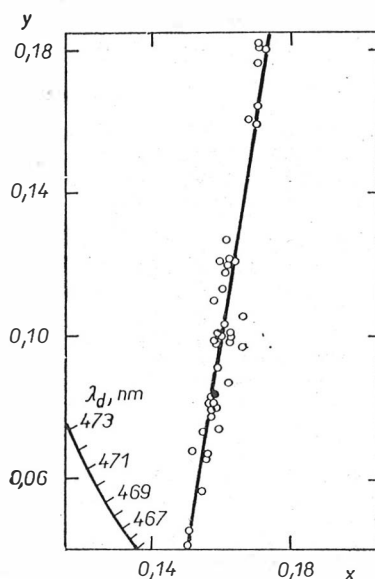
VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky této studie ukázaly, že objektivní měření barevnosti smaltů může úspěšně nahradit subjektivní kontrolu. Na obr. 1 jsou zakresleny body barev standardních vzorků (smaltů vypálené za optimálních podmínek a splňující požadavky stávající kontroly) v závislosti na uvažovaném osvětlení. Je zřejmé, že se stoupající teplotou barvy zdroje se oba smaltové jeví fialovější. Tento posun je nakonec v soulase s subjektivním posouzením barevnosti smaltu. Ukázalo se také, že nově vyvinutý smalt (typ A) je z hlediska výroby i kvality výrobků výhodnější, neboť jeho barevnost je méně ovlivněna změnami vypalovacího procesu. To bylo potvrzeno i objektivním výpočtem barevných diferencí [4].

Mnohem zajímavějším zjištěním však bylo, že trichromatické souřadnice v trojúhelníku CIE—*xy*, ale i vzhledem k hodnotě spektrálního činitele odrazu *Y* vykazovaly závislost, která mohla být v nejjednodušším přiblížení nahrazena přímkami (výpočet koeficientů lineární regrese viz citované práce [5], [6]). Pro smluvní bílé světlo *C* jsou tyto závislosti uvedeny na obrázcích 2—4, pro všechny uvažované

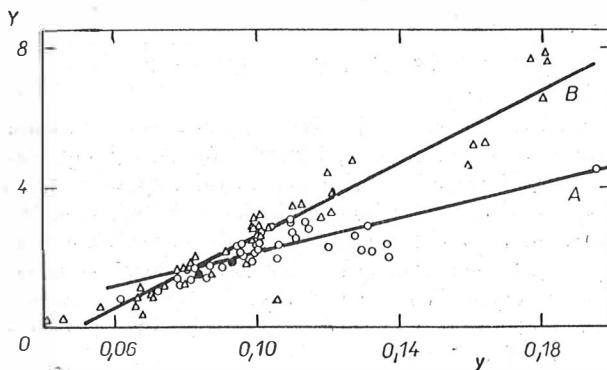


Obr. 2. Závislost trichromatických souřadnic barev smaltů typu A v trojúhelníku CIE-*xy*. V levém dolním rohu probíhá ohraničení kolorimetrického trojúhelníka s vyznačenými hodnotami dominantních vlnových délek λ_d (nm); černě je vyznačen zvolený standardní vzorek. Vyhodnoceno pro smluvní bílé světlo *C*.



Obr. 3. Závislost trichromatických souřadnic barev smaltů typu B v trojúhelníku CIE-*xy*. Ohraničení kolorimetrického trojúhelníka a vyznačení zvoleného standardního vzorku jako u obr. 2; vyhodnoceno pro smluvní bílé světlo *C*.

zdroje pak v tabulce I. Hodnoty korelačního koeficientu vícenásobné regrese, uvedené v posledním sloupci tabulky, svědčí o tom, že nahrazení vzájemné závislosti přímkou je postačující.



Obr. 4. Korelace mezi spektrálním činitelem odrazu Y a trichromatickou souřadnicí y pro smaltu typu A (kroužky) a B (trojúhelníky). Černé jsou vyznačeny zvolené standardní vzorky; vyhodnoceno pro smluvní bílé světlo C.

Tabulka I

Statistické vyhodnocení vzájemné závislosti trichromatických veličin smaltů

Smluvní bílé světlo	Regresní přímka	a	s_a	b	s_b	s^*	r_k^{**}	r_{xyY}
Smalt A								
C	$y = a + bx$	-0,666	0,054	4,82	0,34	0,0096	0,909	0,925
	$Y = a + bx$	-13,8	2,9	100,3	17,9	0,522	0,649	
	$Y = a + by$	-0,31	0,27	24,5	2,6	0,389	0,824	
B	$y = a + bx$	-0,533	0,040	4,03	0,25	0,0104	0,929	0,934
	$Y = a + bx$	-9,76	1,74	71,8	10,6	0,449	0,718	
	$Y = a + by$	-0,45	0,25	19,4	1,9	0,349	0,840	
A	$y = a + bx$	-0,269	0,026	2,60	0,14	0,0134	0,943	0,944
	$Y = a + bx$	-3,92	0,62	29,7	3,4	0,323	0,804	
	$Y = a + by$	-0,90	0,21	11,6	1,0	0,268	0,869	
Smalt B								
C	$y = a + bx$	-0,882	0,062	6,14	0,39	0,0141	0,924	0,945
	$Y = a + bx$	-45,1	4,8	298,4	30,1	1,092	0,834	
	$Y = a + by$	-2,53	0,25	51,7	2,3	0,545	0,961	
B	$y = a + bx$	-0,687	0,043	4,95	0,26	0,0145	0,945	0,960
	$Y = a + bx$	-28,2	2,9	187,1	16,9	0,942	0,860	
	$Y = a + by$	-2,47	0,24	39,8	1,8	0,522	0,959	
A	$y = a + bx$	-0,354	0,024	3,04	0,13	0,0178	0,962	0,969
	$Y = a + bx$	-9,77	1,03	63,9	5,6	0,758	0,868	
	$Y = a + by$	-2,52	0,26	21,9	1,2	0,518	0,940	

*) Odhad směrodatné odchylky rozptýlení kolem regresní přímky;

**) Korelační koeficient pro závislost dvou proměnných, určených rovnicí v 2. sloupci.

Набízí se také srovnání výsledků объективной характеристики бареvности studovaných эмалей с параметрами технологического процесса. Světlejší, nedopálené эмалы jsou modřejší, tmavé, přepálené эмалы se jeví fialovější. První sledování technologických параметрů (vliv teploty a času výpalu, viz [4]) naznačilo, že sledování бареvности jako zdánlivě nedůležité „estetické funkce“ bude možno využít nejen ke kontrole, ale také k řízení a automatické regulaci vypalovacího procesu. Ve skutečnosti se totiž u nedopálených эмалей výrazně zhorší jejich odolnost vůči korozi, přepálené эмалы mají horší mechanické vlastnosti. V tomto směru jsme již také dosáhli prvních výsledků [7].

Literatura

- [1] *Commission Internationale de l'Éclairage, Proc. 8th Session*, str. 19. Cambridge (England), 1931.
- [2] Wyszecki G., Stiles W. S.: *Color Science. Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas*. Wiley, New York 1967.
- [3] *Měření barev*. ČSN 01 1718. Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, Praha 1966.
- [4] Smetana, J., Janeček J., Vytřas K.: *Využití matematických metod při řešení technologických problémů*, Sb. předn., str. 106. Dům techniky ČVTS, Pardubice 1974.
- [5] Eekschlager K.: *Chyby chemických rozborů*, 2. vyd., str. 173. SNTL, Praha 1971.
- [6] Cyhelský L., Zelinka J.: *Statistické metody v příkladech*, str. 57. SNTL, Praha 1961.
- [7] Smetana J., Vytřas K., Janeček J.: Pat., přihl. PV 4736-78.

ОБЪЕКТИВНАЯ ОЦЕНКА ЦВЕТА КОБАЛЬТИСТЫХ ЭМАЛЕЙ

Карел Вытргас, Йозеф Сметана*, Иржи Янчск*

Химико-технологический институт, Пардубице

*Витковице, металлургический и машиностроительный завод
им. К. Готтвальда, Острава

Объективное измерение цвета с помощью трихроматической системы МК0 использовали для исследования цветного эффекта двух типов кобальтистых эмалей, применяемых для поверхностной обработки частей высокообъемных ба́шен. Цветной эффект обеих эмалей зависит с одной стороны от условий наблюдения (с поднимающейся температурой цвета источника пробы оказывают более фиолетовую окраску, рис. 1), с другой стороны от технологических параметров процесса обжига (состав эмали, процесс нанесения, температура и время обжига; подробнее см. [4]). Взаимную зависимость колориметрических величин (трихроматических координат x , y и спектрального коэффициента отражения Y) можно для наиболее простой аппроксимации заменить прямыми (рис. 2—4; рассчитанные коэффициенты линейной регрессии для разных источников см. табл. I). Таким образом объективное измерение цвета можно использовать не только для замены субъективного контроля, но и для управления автоматической регулировки процесса обжига (см. [7]).

Рис. 1. Колориметрический треугольник МК0 с обозначенной зависимостью цвета эмали от освещения. Положение радиатора Планка в качестве функции температуры (полная линия) с обозначенными точками стандартных ахроматических источников S_N (S_A , 2854 K; S_B , 4870 K; S_C , 6740 K); через кружочки обозначен стандартный образец эмали А для стандартного ахроматического источника (A_A , A_B , A_C для S_A , S_B , S_C), через треугольники стандартный образец эмали В (B_A , B_B , B_C для S_A , S_B , S_C).

Рис. 2. Зависимость трихроматических координат цветов эмалей типа А в треугольнике МК0-ху. В левом нижнем углу проходит ограничение колориметрического треугольника с обозначенными величинами доминантных длин волн λ_d (нм); черным цветом обозначен стандартный образец. Оценка проведена для стандартного ахроматического источника С.

Рис. 3. Зависимость трихроматических координат цветов эмалей типа В в треугольнике МК0-ху. Ограничение колориметрического треугольника и обозначение

стандартного образца согласно рис. 2; оценка проведена для стандартного ахроматического источника С.

Рис. 4. Корреляция между показателем отражения Y и трихроматической координатой y для эмалей типа А (кружочки) и В (треугольники). Черным цветом обозначены стандартные образцы; оценка проведена для стандартного ахроматического источника С.

OBJECTIVE EVALUATION OF THE COLOUR OF COBALT ENAMELS

Karel Vytrás, Josef Smetana*, Jiří Janeček*

Institute of Chemical Technology, Pardubice

**Vítkovice Steelworks, Ostrava*

Objective measurement of colour by means of the CIE tristimulus system was used in the study of the colour appearance of two types of vitreous cobalt enamels used in the surface finishing of the large-capacity tower segments. The colour of the two types of enamels depends on observation conditions (with increasing colour temperature of source the samples appear more violet, Fig. 1), as well as on the technological parameters of the firing process (enamel composition, application process, temperature and time of firing; for details see ref. [4]). In the simplest approximation the mutual dependence of the colorimetric variables (chromaticity coordinates x, y and relative luminance Y) may be replaced by straight lines (Figs. 2—4; the calculated linear regression coefficients for various sources are listed in Table I). Objective measurement of colour may thus be utilized for successful replacement of subjective inspection as well as for automatic control of the firing process (see ref. 7).

Fig. 1. CIE-xy colorimetric triangle with plotted dependence of enamel colour on lighting. The position of the Planckian radiator as a function of temperature (full line) with marked points of CIE standard sources S_N (S_A , 2854 K; S_B , approx. 4870 K; S_C , approx. 6470 K); the rings designate standard sample of the enamel A for the CIE standard source in question (A_A, A_B, A_C for S_A, S_B, S_C respectively), the triangles represent standard sample of the enamel B (B_A, B_B, B_C for S_A, S_B, S_C respectively).

Fig. 2. The dependence of chromaticity coordinates for enamels of the A type in the CIE-xy colorimetric triangle. In the left-hand bottom corner there is the boundary of the colorimetric triangle with marked values of dominant wavelengths λ_d (nm); the standard sample chosen is designated in black. Evaluated for CIE standard source C.

Fig. 3. The dependence of chromaticity coordinates for enamels of the B type in the CIE-xy colorimetric triangle. The boundary of the colorimetric triangle and the designation of the chosen standard sample are the same as in Fig. 2; evaluated for CIE standard source C.

Fig. 4. Correlation between relative luminance Y and chromaticity coordinate y for enamels of the A type (rings) and B type (triangles). The chosen standard samples are marked in black; evaluated for CIE standard source C.