

Wpływ zwiększonej kontrolowanej dawki irradiancji na zmianę wybranych właściwości fizyko-chemicznych systemów malarskich stosowanych w taborze szynowym

Marcin GARBACZ¹

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań starzeniowych z udziałem laboratoryjnego promieniowania świetlnego prowadzonego według normy PN-EN ISO 16474-2 dla systemów malarskich stosowanych w taborze szynowym. Określono wpływ starzenia na takie właściwości powłoki jak: połysk, barwa oraz twardość z wykorzystaniem dwóch różnych nastaw irradiancji odpowiednio 60 W/m² oraz 120 W/m², mierzonych dla długości fali 300÷400 nm w odniesieniu do tych samych poziomów całkowitego napromienienia. Oprócz tego, w niniejszym artykule zamieszczono najważniejsze informacje dotyczące laboratoryjnych badań starzeniowych z symulacją światła słonecznego w połączeniu z udziałem temperatury i wilgoci, w tym deszczu, które zawarte są w znormalizowanych metodach badawczych ISO. Opisano także wpływ parametrów pogodowych, w szczególności wpływ zwiększonej dawki irradiancji promieniowania świetlnego na degradację wybranych właściwości fizyko-chemicznych powłok i możliwości przewidywanego postępu starzenia (zmiany wybranych właściwości). Otrzymane wyniki badań laboratoryjnych pozwalają na przyjęcie pewnych założeń dotyczących zwiększenia dawki irradiancji, a tym samym skrócenia czasu testu laboratoryjnego w kontekście oceny najbardziej pożądaných właściwości powłoki przy udziale starzeniowych testów laboratoryjnych.

Słowa kluczowe: badania starzeniowe, promieniowanie ksenonowe, systemy malarskie, irradiancja, całkowite napromienienie, połysk, barwa, twardość, tabor szynowy

1. Wprowadzenie

Przyspieszone starzenie materiałów z udziałem promieniowania świetlnego obecnie symuluje się w urządzeniach wyposażonych w lampy wyładowcze ksenonowe lub lampy fluoroscencyjne UV. Wykorzystywane są również inne rodzaje źródła promieniowania świetlnego, np. lampy metalohalogenkowe lub rtęciowe, ale dużo rzadziej i w innym kontekście badań czy rodzaju testowanych elementów. Najbardziej uniwersalne są aparaty wyposażone w lampy ksenonowe, na które stosuje się odpowiedni system filtrów, dzięki czemu możliwe jest wytworzenie światła o stabilnym rozkładzie energii, najwierniej odwzorujące naturalne światło słońca w całym zakresie widma tzn. UV + VIS + IR. Na takie lampy możliwe jest zastosowanie różnych rodzajów filtrów, jednak najpowszechniejsze są te, które symulują naturalne promieniowanie słoneczne na zewnątrz pomieszczeń (od 290 nm) lub wewnątrz pomieszczeń przez

szybę okienną (odcięcie najbardziej krótkiego zakresu długości fali i przesunięcie promieniowania od zakresu ≥ 310 nm). Drugi typ urządzeń jest wyposażony w lampy fluoroscencyjne UV, które nie wymagają optycznych filtrów i symulują tylko promieniowanie w zakresie promieniowania ultrafioletowego, a nie jak lampy ksenonowe dla całego spektrum promieniowania świetlnego. Wyróżnia się trzy rodzaje lamp fluoroscencyjnych: UVA-340 (używane do symulacji światła na zewnątrz), UVA-351 (używane do symulacji światła wewnątrz pomieszczeń po przejściu przez szybę okienną) oraz lampy UVB-313 (emitują promieniowanie, którego nie ma w naturalnym promieniowaniu słonecznym – powoduje najbardziej destrukcyjne działanie). Przy badaniach starzeniowych z symulacją światła, największe znaczenie ma promieniowanie ultrafioletowe z zakresu 290÷400 nm, ponieważ im krótsza długość fali, tym przenosi więcej energii powodując efektywniejszą fotodestrukcję materiału. Mimo wszystko, część materiałów może

¹ Mgr inż.; Instytut Kolejnictwa, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji; e-mail: mgarbacz@ikolej.pl.

również wykazywać absorpcję promieniowania z zakresu światła widzialnego tzn. 400÷800 nm (barwniki), a światło z zakresu podczerwieni (> 800 nm) może powodować gromadzenie się dużej ilości ciepła w badanym materiale i tym samym przyspieszyć szybkość zachodzących reakcji. Przy stosowaniu urządzeń wyposażonych w lampy ksenonowe możliwe jest przetestowanie większej liczby różnicowanych typów materiałów, niż za pomocą aparatów wyposażonych w lampy fluoroscencyjne UV [1, 2, 3, 4].

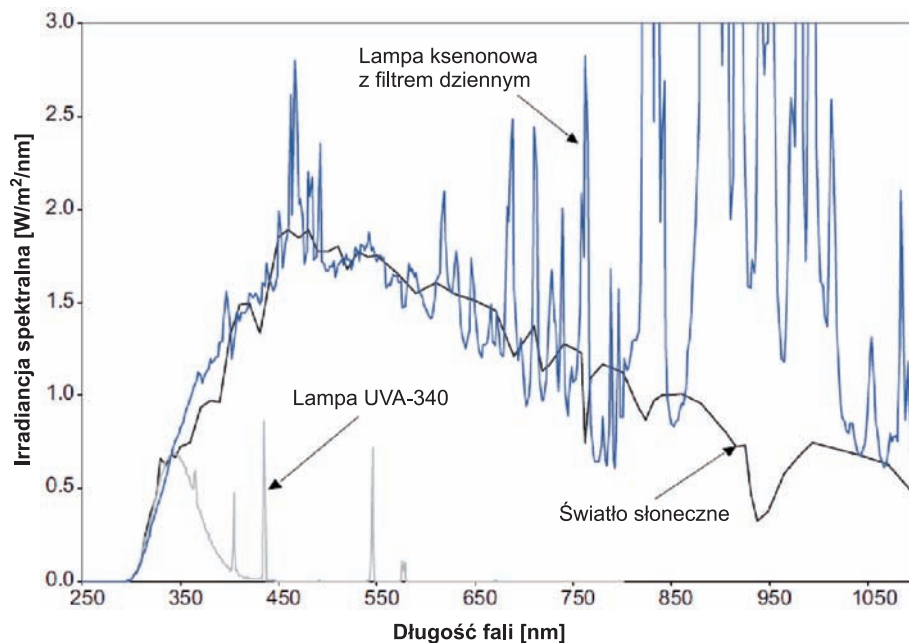
Na wykresie (rys. 1) zobrazowano porównanie promieniowania słonecznego z laboratoryjnym przy zastosowaniu lamp ksenonowych z filtrem dziennym oraz lampy fluoroscencyjnej UVA-340 (symulującej promieniowanie dzienne).

Do tej pory na całym świecie opracowano wiele znormalizowanych testów laboratoryjnych, które jak najlepiej mają korelować z wynikami otrzymywanymi naturalnie. Część takich testów opisano w serii norm PN-EN ISO 4892 (4 części dotyczące starzenia tworzyw sztucznych) oraz PN-EN ISO 16474 (4 części dotyczące starzenia farb i lakierów). Normy te są praktycznie tożsame i różnią się tylko przypisaniem do danej grupy materiałów. W pierwszej części ww. norm zawarto dokładne informacje o wymaganiach, jakie potrzebują producenci urządzeń starzeniowych służących do symulowania przyspieszonego działania sztucznych warunków atmosferycznych i sztucznego napromieniowania (dozwolone odchyłki wybranych parametrów oraz rozwiązania konstrukcyjne). Pierwsza część normy zawiera również informacje dotyczące interpretacji danych uzyskanych z przyspieszonego działania sztucznych warunków atmosferycznych

lub z przyspieszonego napromieniowania oraz klasyfikuje czynniki, które zmniejszają stopień korelacji między ekspozycją na sztuczne przyspieszone starzenie (lub sztuczne przyspieszone napromieniowanie), a rzeczywistą ekspozycją naturalną (Załącznik b).

W drugiej części tych norm ustalono metody poddawania próbek działaniu lamp ksenonowych łukowych w obecności wilgoci w celu odtworzenia wpływów warunków atmosferycznych na wyroby narażone na światło dzienne lub światło dzienne filtrowane przez szkło okienne w rzeczywistych środowiskach użytkowania końcowego. Część 3 dotyczy testów z użyciem urządzeń wyposażonych w lampy fluoroscencyjne UV, a część 4, urządzeń zaopatrzonych w łukowe lampy węglowe, które były pierwszymi rodzajami lamp stosowanymi w praktyce laboratoryjnej, a obecnie są mało spotykane.

Istotnym problemem, który należy rozważyć przy prowadzeniu badań starzeniowych w laboratorium, o których nie wspominają wymienione normy, jest czas prowadzenia badania w laboratorium w przełożeniu na naturalną ekspozycję materiału na warunki zewnętrzne i wymagany czas „życia” materiału. Teoretycznie niemożliwe jest dokładne określenie liczby godzin testu laboratoryjnego proporcjonalnie przekładającego czas ekspozycji w warunkach naturalnych. Wynika to z nieodłącznej zmienności i złożoności warunków panujących na zewnątrz. Do tych zmiennych zalicza się głównie: położenie geograficzne miejsca gdzie dochodzi do ekspozycji, miejscowe cechy geograficzne (takie jak wiatr powodujący osuszanie próbek lub bliskość akwenów wodnych wywołujących powstawanie rosy czy większe zasolenie),



Rys. 1. Zestawienie widma promieniowania słonecznego z symulowanym widmem promieniowania laboratoryjnego [5]

losowe roczne zmiany pogodowe lub zmiany sezonowe (ekspozycja na próbki zimą, może być tylko w 1/7 tak silna, jak np. latem). Na odtwarzalność wyników wpływa również zmienność warunków testów laboratoryjnych. Do zmiennych można zaliczyć: cykl pracy urządzenia laboratoryjnego (godziny światła i godziny wilgotności), temperaturę pracy urządzenia (cieplej, znaczy szybciej), właściwości badanego materiału, źródło światła (zakres spektralny) [2].

Uwzględniając wymienione zagadnienia, w celu wyznaczenia optymalnego czasu prowadzenia przyspieszonych badań laboratoryjnych w odniesieniu do ekspozycji czasowej na zewnątrz i wymaganego minimum odporności, wymagane jest przyjęcie pewnych założeń i uproszczeń, ale dzięki temu jest możliwe uzyskanie praktycznych danych dotyczących trwałości badanych elementów na podstawie przeprowadzonych przyspieszonych testów laboratoryjnych. Najlepszą odpowiedzią, jaką można uzyskać ze starzeńowych badań laboratoryjnych, jest uzyskanie rankingu wytrzymałości materiału w porównaniu z innym materiałem [2].

W przypadku reakcji i zależności fotochemicznych najczęściej przywołuje się tzw. prawo Bunsena i Roscoe'a (1859), które mówi, że masa produktu reakcji inicjowanej fotochemicznie jest proporcjonalna do iloczynu natężenia oświetlenia (E) i czasu naświetlania (t). Innymi słowy „fotoodpowiedź” materiału zależy tylko od całkowitej zaangażowanej energii (napromienienie² – H) i ta sama ilość napromienienia powoduje taki sam poziom zmian fotochemicznych (lub zmian danych właściwości materiału). Nie ma znaczenia w jakim czasie zostanie ona zaaplikowana oraz jaki poziom natężenia napromienienia będzie zastosowany ($E \cdot t = \text{constans}$ dla odpowiedzi danego materiału). Stwierdzono jednak, że w przypadku bardzo krótkich lub bardzo długich naświetleń (badania dla kliszy fotograficznej) prawo to zawodzi, przy czym efekt był zawsze powtarzalny, a nowo określone równanie matematyczne nazwano efektem Schwartzschilda [6].

Obecnie, na rynku jest wiele dostępnych urządzeń starzeniowych, które umożliwiają szerokie możliwości kontroli wybranych parametrów niezależnie od siebie, w tym ustawienie i kontrolę dużych wartości nastaw irradiancji dochodzących do poziomu 200 W/m² w odniesieniu do zakresu pasma 300÷400 nm. Zastosowanie zwiększonego poziomu irradiancji, może skrócić proporcjonalnie czas testu, ale może również istotnie wpłynąć na wyniki badań, które nie będą mieć żadnego znaczenia w przełożeniu na wyniki otrzymywane w naturalnym starzeniu materiału. Zwiększając poziom

irradiancji możemy np. osiągnąć temperaturę zeszklenia polimeru na skutek pośredniego wzrostu temperatury powierzchniowej próbki, jak i przy okazji proporcjonalnie zmniejszyć okresy ekspozycji badanych materiałów na parametry takie, jak symulowana temperatura, wilgotność czy deszcz. Niektóre materiały mogą być bardziej podatne na inny czynnik niż tylko mechanizm degradacji fotonowej, np. mocno podatne na wilgoć są poliamidy [7]. Intensyfikację procesu starzenia dokonuje się również przez zwiększenie wartości parametrów takich jak wielkość temperatury otoczenia próbek lub temperatury powierzchniowej próbek lub zmiennej cyklu obciążeń wilgotnościowych. Najczęściej jednak w praktyce dokonuje się intensyfikacji procesu przez zwiększenie dawki natężenia napromienienia lub w połączeniu tylko ze zwiększoną wartością temperatury.

W prowadzonych testach, przy wyższych poziomach natężenia napromienienia może się okazać, że niemożliwe jest osiągnięcie stałości parametrów takich jak temperatura otoczenia czy temperatura powierzchniowa próbek lub też wilgotność względna okresów suchych, a każda nawet najmniejsza zmiana tych parametrów też może mieć wpływ na ostateczny wynik testu. Istnieją pewne koncepcje, które opisują wpływ zmiany ww. parametrów na szybkość zachodzących reakcji, jak np. równanie Arrheniusa wiążące kinetykę reakcji chemicznych ze stałą szybkości reakcji, energią aktywacji i temperaturą, w której zachodzi dana reakcja. Równanie to podaje (pozwala oszacować) wpływ zwiększania temperatury na szybkość zachodzących reakcji, gdzie przyjmuje się, że wzrost temperatury średnio o 10°C, powoduje przyspieszenie reakcji aż dwukrotnie (w praktyce teoria ta się nie sprawdza i jest mocno zależna od rodzaju starzonego materiału) [8]. W przypadku wilgotności ważne są cykle naprzemiennie okresów mokrych i suchych, które powodują powstawanie naprężeń w powłoce, a w konsekwencji tworzenie się spękań. W tym przypadku istotna jest amplituda zmienności, ponieważ zbyt szybkie zmiany powodują, że woda nie jest w stanie wnikać w głąb powłoki i nie obserwuje się istotnych zmian, natomiast dłuższe okresy naprzemiennych cykli mokrych i suchych są w stanie spowodować znacznie większe uszkodzenia powłoki na skutek głębszej penetracji wody [9].

W przypadku zwiększenia poziomu natężenia napromienienia (E) należy najpierw przeprowadzić procedurę walidacji dla badanego materiału aby uzyskać pewność, że wzrost natężenia napromienienia nie wpłynie istotnie na wyniki prowadzonych testów. Proces takiej walidacji opisano np. w normie ISO/TS 19022 – Plastics – Controlled acceleration of laboratory weathering

² Napromienienie – energia padająca na jednostkę powierzchni w ciągu określonego czasu. Jednostką napromienienia jest wat sekunda (inaczej dżul o symbolu J) na metr kwadratowy [W·s/m²].

by increased irradiance [10], gdzie zakłada on następujący schemat działania:

1. test na najniższym poziomie natężenia napromienienia (np. o irradiancji³ $E = 60 \text{ W/m}^2$);
2. test na zwiększonych natężeniach napromienienia (o większych irradiancjach np. $E = 80 \text{ W/m}^2$, 100 W/m^2 , 120 W/m^2);
3. pozostałe parametry procesu (temperatura, wilgotność) pozostają stałe, chociaż nie zawsze jest to możliwe, gdyż na skutek zwiększenia natężenia promieniowania zwiększa się również temperatura otoczenia próbki lub temperatura powierzchniowa próbki, a możliwości techniczne urządzenia mogą uniemożliwić osiągnięcie zadanych parametrów na skutek np. mało wydajnego systemu chłodzenia lub zmiany rozkładu promieniowania spektralnego w czasie użytkowania lamp (większa intensywność w zakresie IR);
4. stworzenie wykresu w funkcji całkowitego napromienienia ($H = E \cdot t = \text{constant}$) wybranej badanej właściwości np. zmiany koloru ΔE ;
5. obliczenia współczynników korelacji liniowej np. Pearsona lub rho Spearmana (metoda nieparametryczna).

Dane literaturowe dostarczają informację, że dla powłok lakierowych / systemów malarskich, z powodzeniem można intensyfikować promieniowanie do granicy energii, tzw. trzech słońc (180 W/m^2), gdzie taka wielkość zaaplikowanej dawki promieniowania daje bardzo dobrą korelację zwykle powyżej 90% dla systemów powłokowych. Przyjęto umownie (nie jest to znormalizowane), że energia jednego słońca dla szerokiego pasma pomiarowego $300\div 400 \text{ nm}$ wynosi około 60 W/m^2 , gdzie identyczny poziom nastawy irradiancji, wymaga między innymi norma PN-EN ISO 16474-2 [7, 11, 12].

Możliwość zwiększenia dawki irradiancji, a tym samym proporcjonalne skrócenie czasu testu (szybsze osiągnięcie zadanej dawki napromieniania), staje się bezcennym i kluczowym narzędziem przy prowadzeniu przyspieszonych laboratoryjnych testów starzeniowych. Umożliwia to otrzymanie w znacznie szybszym czasie wyników testów odporności na starzenia dla danych materiałów oraz powoduje zwolnienie aparatury badawczej (która niestety ma bardzo ograniczoną pojemność próbek, a zakup takich urządzeń oraz ich obsługa są bardzo kosztowne) dla kolejnych testów. Optymalizacja w postaci skrócenia czasu prowadzenia testu może również obniżyć koszty prowadzenia badań (w tym przypadku dużo zależy od posiadanego aparatu starzeniowego i typu chłodzenia aparatu).

W ramach realizowanych badań postanowiono sprawdzić, czy prowadzenie procesu starzenia według metody PN-EN ISO 16474-2 [11], z wykorzystaniem dwóch różnych dawek irradiancji z zachowaniem pozostałych parametrów procesu takich jak: temperatura otoczenia, temperatura powierzchniowa i wilgotność na tym samym poziomie, pozwoli uzyskać zbliżone wartości zmian w zależności od sumarycznej dawki napromieniania. Określano takie parametry, jak: połysk, barwa i twardość, a zastosowana irradiancja w testach wynosiła odpowiednio 60 W/m^2 i 120 W/m^2 dla zakresu długości fali $300\div 400 \text{ nm}$. Wartość 120 W/m^2 to maksymalna wartość nastawy urządzenia dla irradiancji przy zakresie długości fali $300\div 400 \text{ nm}$ w użytym w testach aparacie Xenotest 440. Rozważano w sumie 5 poziomów napromieniania: 108 MJ/m^2 , 216 MJ/m^2 , 324 MJ/m^2 , 432 MJ/m^2 oraz 540 MJ/m^2 mierzonych dla długości fali $300\div 400 \text{ nm}$, gdzie w przełożeniu na naturalne starzenie odpowiadają one czasowi starzenia wynoszącego odpowiednio około 8, 17, 25, 34 oraz 42 miesięcy. Dane zostały oszacowane przy założeniu średniego rocznego napromienienia wynoszącego 154 MJ/m^2 dla pasma pomiarowego $290\div 400 \text{ nm}$ dla Polski w latach 1997–2001 [13].

2. Materiał badawczy, metodyka badań i wykorzystywana aparatura

Wybrany materiał badawczy obejmował 11 pełnych systemów malarskich, stosowanych między innymi w Polskim transporcie szynowym oraz przebadanych przez Instytut Kolejnictwa na przestrzeni wielu lat. Ogólne zestawienie składu badanych systemów podano w tablicy 1. Podłożem były różne gatunki stali konstrukcyjnej.

W badaniach zastosowano schemat przedstawiony w tablicy 2. Przeprowadzono testy na standardowych nastawach zalecanych przez normę PN-EN ISO 16474-2 [11], jak również postanowiono dwukrotnie podwyższyć poziom irradiancji do wartości 120 W/m^2 przy zachowaniu pozostałych nastaw parametrów procesu starzenia zgodnych z tablicą 2. Porównywano wyniki badań dla różnych poziomów irradiancji dla wybranych właściwości fizykochemicznych powłok takich jak połysk, barwa oraz twardość (metoda tłumienia wahadła), przy ustalonych dawkach całkowitego napromieniania. Dokładną metodologię oraz aparaturę używaną do pomiarów zestawiono w tablicy 3.

³ Irradiancja – strumień promieniowania na jednostkę powierzchni. Jednostką irradiancji jest wat na metr kwadratowy [W/m^2]. Irradiancja jest nazywana również zamiennie jako natężenie napromienienia lub intensywność napromienienia.

Tablica 1

Zestawienie badanych systemów

Nr systemu	Rodzaj podłoża (stal)	Pełny skład systemu	Nr systemu	Rodzaj podłoża (stal)	Pełny skład systemu
I	ST3S	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla poliestrowa • podkład wypełniający akrylowy • lakier nawierzchniowy akrylowo-poliuretanowy 	VI	ST3S	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • lakier nawierzchniowy akrylowo-poliuretanowy
II	ST3S	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla poliestrowa • podkład wypełniający akrylowy • lakier nawierzchniowy akrylowo-poliuretanowy 	VII	DC04	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla poliestrowa • podkład wypełniający poliuretanowy • lakier nawierzchniowy poliuretanowy
III	DC01	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla poliestrowa • podkład wypełniający poliuretanowy • lakier bazowy akrylowy • lakier bezbarwny poliuretanowy 	VIII	DC04	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla poliestrowa • podkład wypełniający poliuretanowy • podkład wypełniający-koloryzujący poliuretanowy • lakier bezbarwny poliuretanowy
IV	DC01	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • lakier nawierzchniowy poliuretanowy 	IX	ST3S	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla poliestrowa • podkład wypełniający akrylowy • lakier bazowy akrylowy • lakier bezbarwny akrylowy
V	ST3S	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla poliestrowa • podkład wypełniający akrylowy • lakier bazowy poliuretanowy • lakier bezbarwny akrylowy 1 • lakier bezbarwny akrylowy 2 	X	ST3S	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • szpachla epoksydowa • podkład akrylowy • lakier bazowy akrylowy • lakier bezbarwny poliuretanowy
			XI	ST3S	<ul style="list-style-type: none"> • podkład epoksydowy • lakier nawierzchniowy poliuretanowy

[Opracowanie własne].

Tablica 2

Wartości zastosowanych nastaw wraz z tolerancjami w czasie badań starzeniowych

Metoda z zastosowaniem filtrów światła dziennego						
Nr testu	Dawki napromienienia, przy której była prowadzona ocena, H [MJ/m ²] / przybliżony czas naświetlania [h]	Okres badania	Natężenie promieniowania (300÷400 nm), E [W/m ²]	Temperatura czarnego wzorca BST, [°C]	Temperatura w komorze, CH [°C]	Wilgotność względna, RH [%]
1	108 / 500	102 min sucho	60 ±2	65 ±3	38 ±3	50 ±10 ³⁾
	216 / 1000 324 / 1500	18 min deszcz	60 ±2	–	38 ±3	–
2	108 / 250	102 min sucho	120 ±10 ¹⁾	65 ±10 ²⁾	38 ±3	50 ±10 ³⁾
	216 / 500 324 / 750 432 / 1000 540 / 1250	18 min deszcz	120 ±10 ¹⁾	65 ±10 ²⁾	38 ±3	–

¹⁾ Przy zwiększonej wartości nastawy, na skutek starzenia lamp ksenonowych w czasie, występowały coraz większe trudności przy zachowaniu stabilności parametru irradancji, który miał średnią fluktuację na poziomie około 5 W/m², a na koniec badania konieczne było zmniejszenie dawki irradancji do poziomu 110 W/m², ponieważ aparat Xenotest 440 nie był w stanie osiągnąć zadanego poziomu natężenia promieniowania.

²⁾ Na skutek starzenia się lamp w czasie badania, dostrzeżono coraz większe trudności w utrzymaniu temperatury powierzchniowej próbki, co może świadczyć o zwiększonym udziale promieniowania podczerwonego na skutek starzenia się lamp ksenonowych, a tym samym zwiększeniem temperatury testu. Największa zmierzona wartość temperatury powierzchniowej dla ustawionego poziomu irradancji 120 W/m² wyniosła 75°C, a temperatura była średnio około 5°C wyższa od temperatury zadanej.

³⁾ Czas stabilizacji po cyklu nadeszczania – około 30÷40 minut.

[Opracowanie własne].

Tablica 3

Metodyka badań wraz z wykorzystywaną do tego celu aparaturą

L.p.	Rodzaj badania	Dokument odniesienia (metoda)	Aparatura	Uwagi
1	Odporność na promieniowanie (UV+VIS+R)	PN-EN ISO 16474-1 [14] PN-EN ISO 16474-2 [11]	Komora świetlna, Atlas GmbH Xenotest 440, XENOSENSIV RC 34 BST (rys. 2)	Metodyka: PN-EN ISO 16474-2, pkt 7.3 tabela 3 metoda A; filtry symulujące światło dzienne z kontrolą temperatury powierzchniowej BST (65°C) i kontroli promieniowania w zakresie fali (300÷400) nm; natężenie promieniowania: 60 W/m ² i 120 W/m ² ; temperatura w komorze 38°C, wilgotność względna 50%, okresy badania: 102 min sucho, 18 min deszcz; Całkowita dawka napromienienia: tablica 2.
2	Ocena wad powłoki po teście starzeniowym (ocena wzrokowa)	PN-EN ISO 4628-1 [15] PN-EN ISO 4628-2 [16] PN-EN ISO 4628-3 [17] PN-EN ISO 4628-4 [18] PN-EN ISO 4628-5 [19] PN-EN ISO 4628-6 [20]	Nie dotyczy	Ocena nieuzbrojonym okiem.
3	Określenie współrzędnych barwy	PN-ISO 7724-1 [21] PN-ISO 7724-2 [22] PN-ISO 7724-3 [23]	Konica Minolta CM2600D, standardy spektrofotometryczne CCSII Lucideon Ltd (rys. 3)	Spektrofotometr sferyczny d/8° z oświetleniem rozproszonym; pomiary dokonywane były z pułapką oraz bez pułapki polysku (SCI/SCE), przy zastosowaniu u iluminantu D65, obserwatora 10° (zakres pomiaru 360÷740 nm, próbkowanie co 10 nm); wyniki współrzędnych barwy określono w systemie CIELAB 1976 dla parametrów L* (jasność), a* (czerwonowo-zieloność), b* (żółto-niebieskość) natomiast różnice barwy zostały określone za pomocą parametru ΔE*ab.
4	Określenie wartości połysku	PN-EN ISO 2813 [24]	Połyskomierz Rhopoint IQ-S (rys. 4)	Urządzenie dokonuje jednoczesnego pomiaru w trzech geometriach połysku 20°, 60°, 85°. Analizie poddano wyniki dla uniwersalnej geometrii 60°.
5	Oznaczenie twardości	PN ISO 1522 [25] PN-79/C-81530 [26]	TQC Sheen TI SP 0500 (rys. 5)	Do pomiarów wykorzystano wahadło Königa i Persoza, a zmierzoną twardość odniesiono do twardości względem szkła (kalibracja).

[Opracowanie własne].



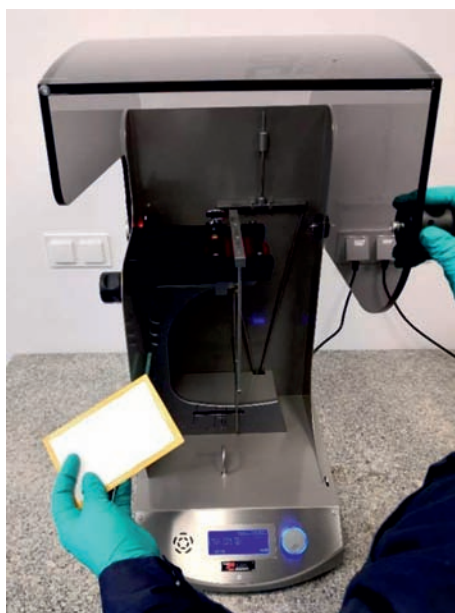
Rys. 2. Stanowisko badawcze do starzenia próbek według PN-EN 16474-2 [11]; komora świetlna, Atlas GmbH Xenotest 440; [fot. M. Garbacz]



Rys. 3. Stanowisko badawcze do określania barwy według PN-EN ISO 7724-2 [22]; spektrofotometr Konica Minolta CM2600D, standardy spektrofotometryczne CCSII Lucideon Ltd; [fot. M. Garbacz]



Rys. 4. Stanowisko badawcze do określania połysku według PN-EN ISO 2813 [24]; połyskomierz Rhopoint IQ-S; [fot. M. Garbacz]



Rys. 5. Stanowisko badawcze do określania twardości według PN-EN ISO 1522 [25]; twardościomierz wahadłowy TQC Sheen TI SP 0500 [fot. M. Garbacz]

3. Wyniki badań oraz ich interpretacja

Do przeprowadzenia badań wykorzystano urządzenie starzeniowe Xenotest 440, produkcji firmy Atlas GmbH, wyposażone w dwie lampy ksenonowe z obrotowym bębniem na próbki, które zapewnia równomierny rozkład promieniowania oraz pełną automatyzację badania (brak konieczności ręcznej rotacji próbek). Do kontroli promieniowania i temperatury powierzchniowej zastosowano zintegrowany radiometr BST 300÷400 nm. Ponadto, w czasie pomiaru dokonywano sprawdzeń i/lub kalibracji za pomocą dodatkowego wzorcowanego czujnika.

Producent urządzenia deklaruje żywotność lamp (zapewnienie prawidłowego rozkładu promieniowania) przy nastawie 60 W/m^2 na wartość 4000 h (około 6 miesięcy), natomiast dla nastawy 120 W/m^2 żywotność lamp skraca się prawie trzykrotnie do czasu 1500 h (około 2 miesiące). Podczas prowadzonych testów przy nastawie 60 W/m^2 nie zaobserwowano problemów z osiągnięciem dawki zadanej poziomu irradancji czy też skróconego czasu życia lamp. Niestety, przy zastosowaniu nastawy irradancji rzędu 120 W/m^2 , zauważalny był stosunkowo szybki spadek zużycia lamp i konieczne było zwiększenie tolerancji dopuszczalnych odchyłek w stosunku do zadeklarowanych nastaw urządzenia (dla irradancji był to poziom $\pm 10 \text{ W/m}^2$, natomiast dla temperatury powierzchniowej $\pm 10^\circ\text{C}$). Nie zaobserwowano większej trudności z utrzymaniem temperatury otoczenia w komorze dla zadanej temperatury 38°C , jednak konieczne było zwiększenie do maksymalnego poziomu przepływu powietrza (chłodzenia) do 2500 RMP (obroty na minutę wentylatora). Nowe lampy osiągały przez kilkaset godzin (średnio przez 500 h) zadane parametry, gdzie kolejno obserwowano spadek stabilności poziomu irradancji w czasie postępującego testu starzeniowego. Jednocześnie był zauważalny wzrost temperatury powierzchniowej próbek średnio na całym odcinku czasowym testu do temperatury o 5°C wyższej niż zadana (na sam koniec żywotności lamp temperatura dochodziła do poziomu około 10°C wyższej niż temperatura zadana). Prawdopodobnie było to związane ze zwiększeniem poziomu promieniowania IR na skutek starzenia lamp. W każdym przypadku zakończenie prowadzonego testu stanowiła zadeklarowana dawka całkowitego napromienienia (MJ/m^2), a nie całkowita długość testu. Wyniki badań przedstawione w artykule stanowią średnią przynajmniej dla trzech badanych próbek każdego systemu. Wszystkie badania prowadzone według norm przywołanych w tabelicy 3, były wykonane w zakresie akredytacji laboratorium (AB 369) udzielonej przez Polskie Centrum Akredytacji na zgodność z normą PN-EN ISO 17025 [27].

3.1. Ocena powstałych wad podczas starzenia w laboratorium

W tabelicy 4 zestawiono wyniki badań oceny powstałych wad powłoki ocenianych zgodnie z serią norm PN-EN ISO 4628. Określona niepewność rozszerzona dla wyników oceny powstałych wad, po badaniu starzeniowym dla przyjętego poziomu istotności $\alpha = 5\%$ i współczynnika rozszerzenia $k = 2,0$ wynosi ± 1 w skali oceny dla wielkości oraz ilości powstałej wady ocenionej zgodnie z zaleceniami zawartymi w serii norm PN-EN ISO 4628 [28].

Tablica 4

Zestawienie wszystkich badanych systemów malarskich dla oceny stopnia zniszczenia powłoki według serii norm PN-EN ISO 4628

Nr systemu	Irradiancja 60 W/m ² (napromienienie 324 MJ/m ² , T = 1500 h)					Irradiancja 120 W/m ² (napromienienie 324 MJ/m ² , T = 750 h)				
	Spęcherzenie PN-EN ISO 4628-2	Zardzewienie PN-EN ISO 4628-3	Spękanie PN-EN ISO 4628-4	Złuszczenie PN-EN ISO 4628-5	Kredowanie PN-EN ISO 4628-6	Spęcherzenie PN-EN ISO 4628-2	Zardzewienie PN-EN ISO 4628-3	Spękanie PN-EN ISO 4628-4	Złuszczenie PN-EN ISO 4628-5	Kredowanie PN-EN ISO 4628-6
I	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	2	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	2
II	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	2	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	2
III	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0
IV	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0
V	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0
VI	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0 ¹⁾	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0 ¹⁾
VII	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0
VIII	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0
IX	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0
X	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	0
XI	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	4	0(S0)	Ri0	0(S0)	0(S0)	4

¹⁾ Intensywna zmiana barwy (bardziej matowe, ale bez śladów kredy na taśmie).
[Opracowanie własne].

Dla wszystkich 11 badanych systemów, starzonych według normy PN-EN ISO 16474-2 [11] dla dawki napromienienia rzędu 324 MJ/m² (dla poziomów irradancji 60 W/m² i 120 W/m²), żaden nie wykazał zmian powłoki w postaci spęcherzenia, zardzewienia, spękania czy złuszczenia. System I, II i XI (kredowanie) oraz VI (intensywna zmiana barwy) wykazywały takie same zmiany w stosunku do zadanej dawki napromienienia dla różnych wartości irradancji.

3.2. Zmiana połysku i barwy po badaniach starzeniowych z zastosowaniem różnych wartości irradancji

Przed starzeniem oznaczono średnie wartości połysku i barwy, a ich wyniki zestawiono w tablicy 5. W tablicy 6, przedstawiono natomiast średnie wartości różnicy połysku oraz procent zachowania połysku w odniesieniu do wartości wyjściowej sprzed starzenia laboratoryjnego dla geometrii pomiarowej połysku wynoszącej 60° oznaczanej według normy PN-EN ISO 2813 [24]. W tej samej tablicy zaprezentowano średnie różnice barwy ΔE^* (CIELAB 1976) oznaczone według PN-EN ISO 7724-3 [23] z wykorzystaniem spektrometru sferycznego o geometrii pomiarowej d:8°. Różnice dla wartości połysku i barwy określono względem wartości zestawionych w tablicy 5.

Na rysunkach 6, 7, 8 zilustrowano zbiorcze, luźne graficzne zestawienie wyników (dla danej

badanej cechy zgodnie z tablicą 6) dwóch różnych wartości irradancji 60 W/m² i 120 W/m² dla wszystkich badanych 11 systemów malarskich w funkcji stałych wartości napromienienia, przy których dokonywano pomiarów. Dla średnich wyników zmiany wybranej cechy w zależności od dawki napromienienia wyznaczono równania prostych oraz odpowiadające im współczynniki determinacji, przy czym założono brak istotności wyrazu wolnego (równania prostych wyprowadzono z początku układu współrzędnych). W przypadku prostej linii regresji dla całego zakresu badanego napromienienia (0 MJ/m², 108 MJ/m², 216 MJ/m², 324 MJ/m², 432 MJ/m², 540 MJ/m²) prostą poprowadzono przez wyniki średnie nie ujmując do obliczeń systemu XI, ponieważ był on badany tylko dla pierwszych 3 dawek napromienienia.

Określona niepewność badania starzeniowego dla przyjętego poziomu ufności 95% oraz współczynnika rozszerzania $k = 2$ wynosi 8% [28] (określona na podstawie danych literaturowych).

Oszacowane niepewności rozszerzone pomiarów połysku i barwy na takim samym poziomie ufności równym 95% oraz dla współczynnika rozszerzania $k = 2$ wynoszą:

- dla pomiarów połysku ± 4 [GU] dla wszystkich 3 geometrii pomiarowych [29],
- dla pomiarów barwnych dla próbek achromatycznych: $\pm 0,64$ dla L^* , $\pm 0,19$ dla a^* , $\pm 0,32$ dla b^* oraz $\pm 0,43$ dla ΔE^* [30],

- dla pomiarów barwnych dla próbek chromatycznych: $\pm 0,80$ dla L^* , $\pm 0,80$ dla a^* , $\pm 0,89$ dla b^* oraz $\pm 0,83$ dla ΔE^* [30],

przy czym wartości niepewności rozszerzonej dla badania połysku wyznaczono na podstawie pomiarów jednym urządzeniem dla 3 różnych operatorów i dla tych samych próbek, a niepewność rozszerzoną dla badań barwnych była określana względem ceramicznych wzorców odniesienia posiadających certyfikat wzorca akredytowanej jednostki.

Na podstawie danych pochodzących z wykresów (rys. 6, 7, 8) można oszacować średnią procentową zgodność wyników (lub procent różnicy) badanej cechy powłoki w kontekście różnie stosowanych dawek irradiancji. Tak uzyskane informacje stanowią, najprostszy do interpretacji wskaźnik, pozwalający w sposób ogólny ocenić, czy zwiększona dawka irradiancji ma znaczący wpływ na ostatecznie otrzymane wyniki wybranych zmian właściwości powłok malarskich w postaci połysku czy barwy. Wiedząc, że współczynnik kierunkowy równania liniowego informuje o tym jak szybko jedne zmienne podążają

za drugimi można oszacować procentową zgodność wyników (lub procent różnicy) przebiegu zmienności funkcji, czyli procentową zgodność średniej szybkości zachodzących zmian w zależności od napromienienia dla wybranej cechy powłoki. Teoretycznie, w najlepszym przypadku proste powinny mieć taki sam przebieg i taką samą szybkość zmian, czyli ten sam współczynnik kierunkowy. W typowo matematycznym ujęciu miarę szybkości zmiany wartości dowolnej funkcji opisuje pochodna funkcji w danym punkcie, a w przypadku funkcji liniowej jest to stała wartość (współczynnik kierunkowy prostej) równa tangensowi kąta nachylenia prostej będącej wykresem tej funkcji do osi OX. W tablicy 7 zestawiono współczynniki kierunkowe wyznaczonych prostych (wyprowadzenie z początku układu współrzędnych, wyraz wolny $b = 0$) oraz przedstawiono średnie procentowe dopasowanie przebiegu funkcji (dopasowanie średniego wskaźnika szybkości zachodzących zmian) dla zwiększonej dawki irradiancji równej 120 W/m^2 względem wyników określonych do zakresu 324 MJ/m^2 dla irradiancji 60 W/m^2 .

Tablica 5

Wartości połysku (20° , 60° , 85°) oraz współrzędne barwy (CIELAB 1976) oznaczone przed badaniem starzeniowym (referencyjne wartości odniesienia) dla danego systemu malarskiego

Nr systemu	Średnie określone wartości połysku (PN-EN ISO 2813 [24])				Średnie określone współrzędne barwne CIELAB 1976 (PN-EN ISO 7724-2 [22])						
	Typ powłoki	20°	60°	85°	Kolor	SCI ¹⁾			SCE ²⁾		
		[GU] ³⁾	[GU] ³⁾	[GU] ³⁾		$L^{*4)}$	$a^{*4)}$	$b^{*4)}$	$L^{*4)}$	$a^{*4)}$	$b^{*4)}$
I	połyskliwa	89	93	98	niebieski	37,9	-5,3	-28,3	28,6	-7,9	-35,4
II	połyskliwa	87	92	98	niebieski	38,0	-5,6	-28,0	28,8	-8,4	-35,1
III	połyskliwa	89	94	97	jasnoszary / biały	82,2	-1,1	-2,8	79,6	-1,2	-2,7
IV	połyskliwa	89	92	100	ciemnoszary	30,1	-0,2	-2,0	15,5	-0,4	-3,1
V	połyskliwa	85	91	97	niebieski	37,0	-3,8	-27,7	27,5	-5,8	-35,0
VI	połyskliwa	74	86	95	czerwony	44,4	49,1	29,3	38,0	57,6	47,7
VII	połyskliwa	72	92	96	ciemnoszary	34,6	-1,4	-2,5	23,5	-2,3	-3,2
VIII	połyskliwa	84	92	95	jasno-szary	58,1	-3,2	-3,6	53,7	-3,6	-3,7
IX	połyskliwa	86	90	95	jasnoszary / biały	65,8	-1,3	-0,2	62,2	-1,4	0,0
X	połyskliwa	71	94	95	jasnofioletowa	71,7	1,2	-10,7	68,4	1,2	-11,2
XI	Średnio-połyskliwa	13	52	58	jasnofioletowa	72,9	1,1	-9,9	70,2	1,2	-10,2

¹⁾ SCI (*Specular Component Included*) – składowa lustrzana włączona (uwzględnia odbicie kierunkowe próbki).

²⁾ SCE (*Specular Component Excluded*) – składowa lustrzana wytłumiona (nie uwzględnia odbicia kierunkowego próbki).

³⁾ Dotyczy geometrii pomiarowej, przy której dokonywany jest pomiar (oś wiązki padającej i oś optyczna odbiornika skierowana względem prostopadłej do badanej powierzchni);

⁴⁾ Koordynaty systemu barw L^* , a^* , b^* opisują w sposób matematyczny daną barwę w przestrzeni barwnej CILEAB 1976. Skale osi a (barwa od zielonej do magenty) i b (barwa od niebieskiej do żółtej) rozciągają się pomiędzy wartościami -150 i $+100$ oraz -100 i $+150$ natomiast oś L^* opisuje jasność barwy w obrębie wartości od 0 do 100 .

[Opracowanie własne].

Tablica 6

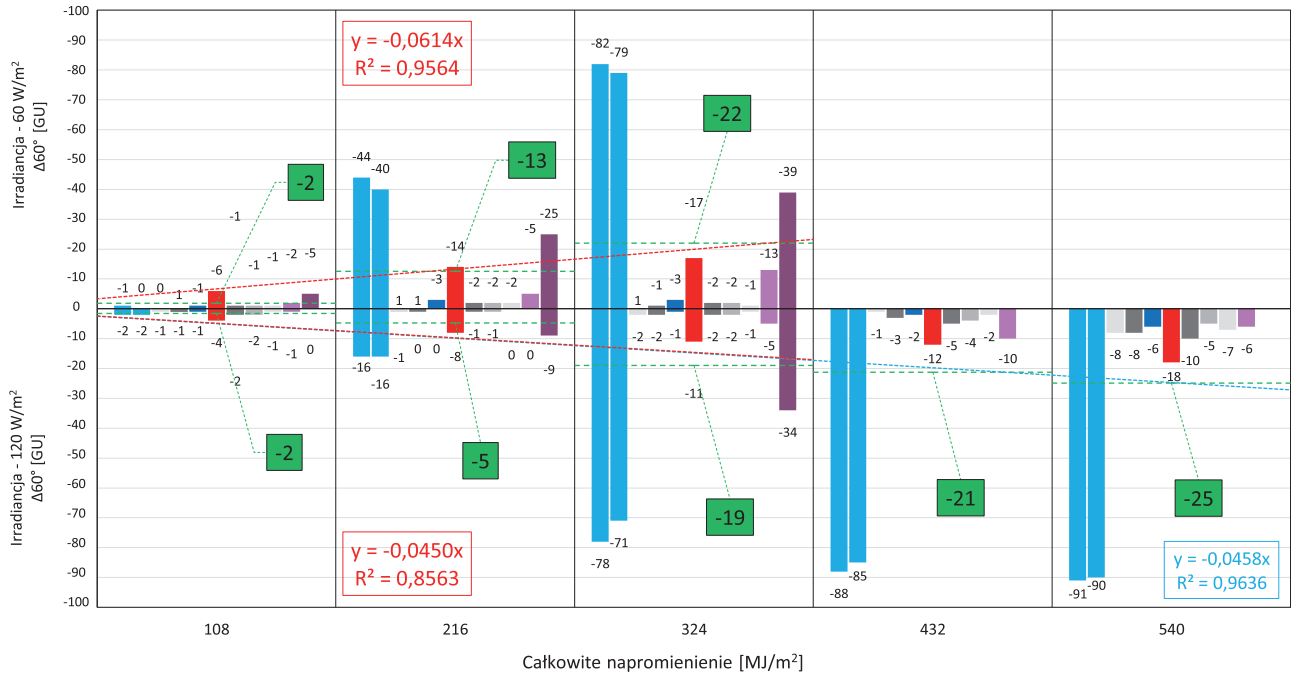
Średnie wartości różnicy połysku i % zachowania połysku w geometrii 60° oraz średnie zmiany barwy ΔE^* (CIELAB 1976) dla badań prowadzonych w komorze starzeniowej z lampami ksenonowymi z zastosowaniem dwóch różnych poziomów irradiacji

Nr systemu	H [MJ/m ²]	Połysk – PN-EN ISO 2813 [24]		Barwa – PN-EN ISO 7724-3 (ΔE^* – CIELAB 1976) [23]			
		Irradiancja 60 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm	Irradiancja 120 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm	Irradiancja 60 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm		Irradiancja 120 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm	
				SCI	SCE	SCI	SCE
		$\Delta 60^\circ$; zmiana [GU] / % zachowania połysku w odniesieniu do wartości wejściowej		$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$, gdzie ΔL^* , Δa^* , Δb^* różnice zmierzonych indeksów kolorymetrycznych przed i po zadanym poziomie napromienienia			
I	108	-1 / 98,9	-2 / 97,8	1,6	2,2	1,5	1,8
	216	-44 / 52,7	-16 / 82,8	1,3	8,3	1,9	4,1
	324	-82 / 11,8	-78 / 16,1	1,6	12,2	1,3	11,6
	432	-	-88 / 5,4	-	-	2,1	13,3
	540	-	-91 / 2,2	-	-	5,0	15,7
II	108	0 / 100,0	-2 / 97,8	1,6	2,1	1,4	1,7
	216	-40 / 56,5	-16 / 82,6	1,4	7,9	1,6	4,4
	324	-79 / 14,1	-71 / 22,8	1,7	11,8	1,3	11,5
	432	-	-85 / 7,6	-	-	2,1	13,0
	540	-	-90 / 2,2	-	-	4,3	14,8
III	108	0 / 100,0	-1 / 98,9	0,5	0,5	0,3	0,3
	216	1 / 101,1	-1 / 98,9	0,6	0,7	0,4	0,4
	324	1 / 101,1	-2 / 97,9	0,7	0,8	0,5	0,5
	432	-	-1 / 98,9	-	-	0,6	0,6
	540	-	-8 / 91,5	-	-	0,7	0,7
IV	108	1 / 101,1	-1 / 98,9	0,2	0,3	0,2	0,5
	216	1 / 101,1	0 / 100,0	0,3	0,4	0,2	0,4
	324	-1 / 98,9	-2 / 97,8	0,3	0,2	0,3	0,5
	432	-	-3 / 96,7	-	-	0,2	0,2
	540	-	-8 / 91,3	-	-	0,9	0,5
V	108	-1 / 98,9	-1 / 98,9	0,6	0,7	0,4	0,8
	216	-3 / 96,7	0 / 100,0	0,9	0,9	0,7	0,9
	324	-3 / 96,7	-1 / 98,9	1,0	1,2	1,0	1,1
	432	-	-2 / 97,8	-	-	1,1	1,4
	540	-	-6 / 93,4	-	-	1,3	1,5
VI	108	-6 / 93,0	-4 / 95,3	2,6	7,5	2,1	4,2
	216	-14 / 83,7	-8 / 90,7	3,6	11,9	3,4	8,6
	324	-17 / 80,2	-11 / 87,2	5,3	15,6	4,6	11,8
	432	-	-12 / 86,0	-	-	5,6	14,3
	540	-	-18 / 79,1	-	-	9,1	22,4
VII	108	-4 / 95,7	-2 / 97,8	0,1	0,2	0,0	0,5
	216	-5 / 94,6	-1 / 98,9	0,1	0,6	0,1	0,4
	324	-6 / 93,5	-2 / 97,8	0,0	1,0	0,1	0,5
	432	-	-5 / 94,6	-	-	0,2	0,8
	540	-	-10 / 89,1	-	-	0,7	1,3

Tablica 6 cd.

VIII	108	-1 / 98,9	-2 / 97,8	0,7	0,9	0,8	0,9
	216	-2 / 97,8	-1 / 98,9	1,0	1,3	1,1	1,2
	324	-2 / 97,8	-2 / 97,8	1,3	1,5	1,3	1,4
	432	-	-4 / 95,7	-	-	1,5	1,6
	540	-	-5 / 94,6	-	-	1,8	1,7
IX	108	-1 / 98,9	-1 / 98,9	0,5	0,6	0,4	0,4
	216	-2 / 97,8	0 / 100	0,6	0,7	0,6	0,7
	324	-1 / 98,9	-1 / 98,9	0,9	1,0	0,7	0,8
	432	-	-2 / 97,8	-	-	0,8	0,8
	540	-	-7 / 92,2	-	-	1,1	0,9
X	108	-2 / 97,9	-1 / 98,9	1,4	1,5	1,5	1,6
	216	-5 / 94,7	0 / 100,0	2,4	2,6	2,4	2,6
	324	-13 / 86,2	-5 / 94,7	3,9	4,3	3,8	4,1
	432	-	-10 / 89,4	-	-	5,4	5,7
	540	-	-6 / 93,6	-	-	8,0	8,3
XI	108	-5 / 90,4	0 / 100,0	0,6	0,6	0,6	0,5
	216	-25 / 51,9	-9 / 82,7	0,8	2,3	0,9	2,1
	324	-39 / 25,0	-34 / 34,6	2,2	4,1	2,0	3,7

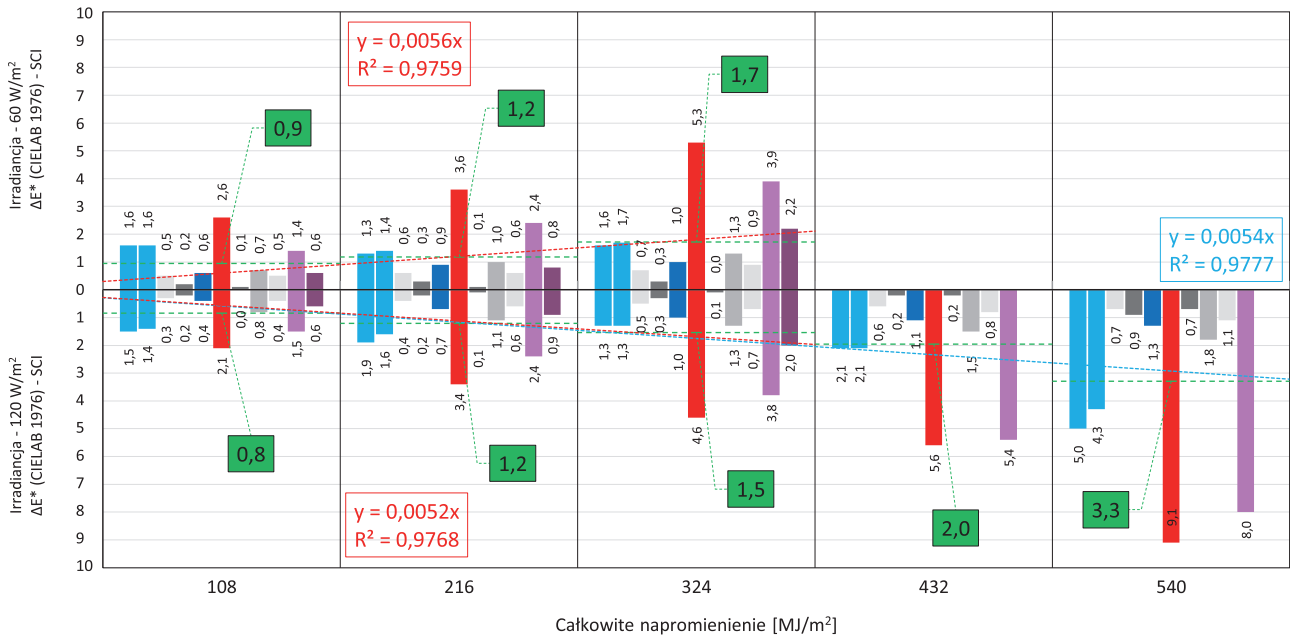
[Opracowanie własne].



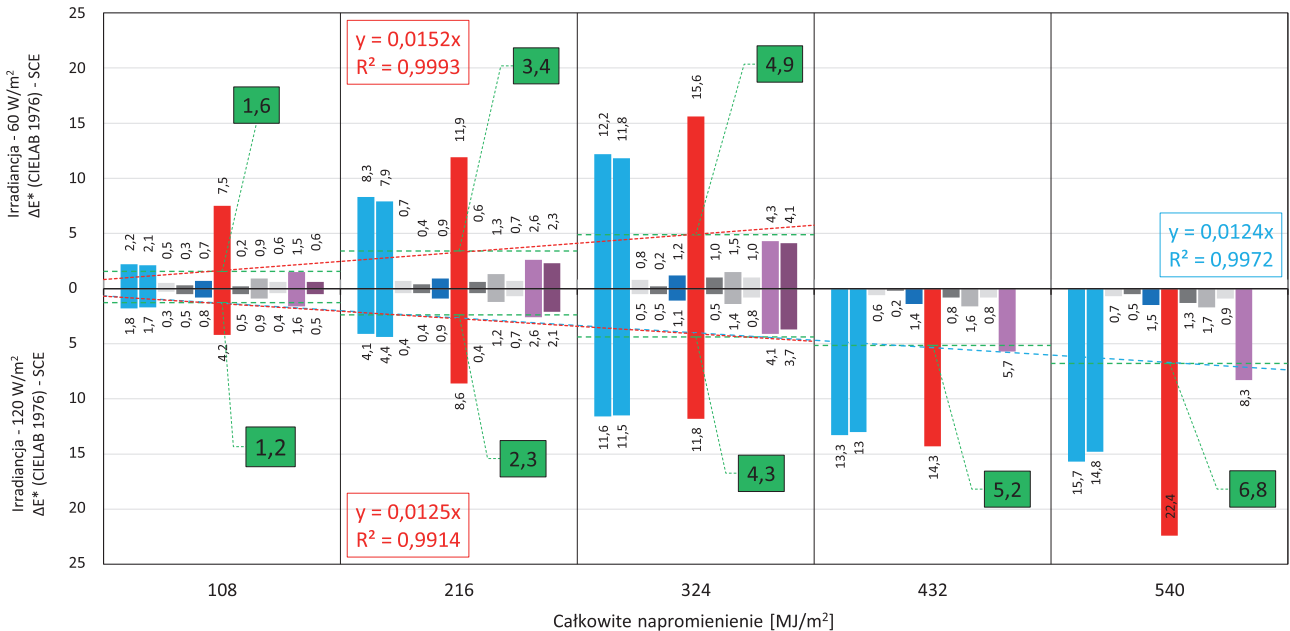
Rys. 6. Graficzna prezentacja średnich zmian połysku w geometrii 60° oznaczonych według PN-EN ISO 2813 [24] dla dwóch różnych dawek irradiancji (60 W/m² i 120 W/m²) i różnych poziomów napromienienia (108 MJ/m², 216 MJ/m², 324 MJ/m², 432 MJ/m², 540 MJ/m²) dla badanych systemów malarskich [opracowanie własne]

Na podstawie danych obliczeniowych z tablicy 7 (kolumna 5 i 6), stwierdzono osiągnięcie stosunkowo wysokiej średniej procentowej zgodności dla przebiegu funkcji wybranych zmian właściwości systemów malarskich jakimi były połysk oraz

barwa w zależności od poziomu napromienienia przy udziale dwóch różnych dawek irradiancji (60 W/m² vs 120 W/m²). Dużo dokładniejsze dopasowanie średnich wyników osiągnięto dla pomiarów barwy, które zawierają w pomiarze składową lustrzaną



Rys. 7. Graficzna prezentacja średnich zmian barwy ΔE^* (CIELAB 1976) oznaczonych według PN-EN ISO 7724-3 [23] dla dwóch różnych dawek irradancji (60 W/m² i 120 W/m²) i różnych poziomów napromienienia (108 MJ/m², 216 MJ/m², 324 MJ/m², 432 MJ/m², 540 MJ/m²) dla badanych systemów malarskich z wykorzystaniem trybu SCI (składowa lustrzana uwzględniona) [opracowanie własne]



Rys. 8. Graficzna prezentacja średnich zmian barwy ΔE^* (CIELAB 1976) oznaczonych według PN-EN ISO 7724-3 [23] dla dwóch różnych dawek irradancji (60 W/m² i 120 W/m²) i różnych poziomów napromienienia (108 MJ/m², 216 MJ/m², 324 MJ/m², 432 MJ/m², 540 MJ/m²) dla badanych systemów malarskich z wykorzystaniem trybu SCE (składowa lustrzana wytłumiona) [opracowanie własne]

z uwzględnieniem odbicia rozproszonego (SCI), gdzie osiągnięto średnie dopasowanie rzędu 95%. Dużo gorzej przedstawia się sytuacja dla pomiarów połysku (pomiar realizowany w geometrii 60°) oraz pomiarów barwy, które wykluczają czynnik odbicia

kierunkowego (SCE), gdzie w pierwszym przypadku osiągnięto poziom średniego dopasowania rzędu 74%, natomiast w drugim przypadku ta wartość wyniosła średnio 82%. Wynik ten świadczy o tym, że działanie na poziomie 60 W/m² było bardziej

Tablica 7

Zestawienie średnie procentowe dopasowania przebiegu funkcji liniowej w zależności $y = ax$ wyznaczone dla zmian wybranych właściwości badanych systemów malarskich w zależności od dawki napromienienia w kontekście testowanych różnych poziomów irradiancji

1	2	3	4	5	6
Badana cecha	Współczynnik kierunkowy prostej a wyznaczony do zakresu 324 MJ/m ² dla irradiancji 60 W/m ²	Współczynnik kierunkowy prostej a wyznaczony do zakresu 324 MJ/m ² dla irradiancji 120 W/m ²	Współczynnik kierunkowy prostej a wyznaczony do zakresu 540 MJ/m ² dla irradiancji 120 W/m ²	Średnie procentowane dopasowanie przebiegu funkcji (szybkość zmiany) względem wyników określonych do zakresu 324 MJ/m ² dla irradiancji 60 W/m ² (standardowe nastawy wg normy – kolumna 2) ¹⁾	
				3 vs. 2	4 vs. 2
Połysk / Δ60° [GU]	-0,0614	-0,0450	-0,0458	73%	75%
Barwa / ΔE* SCI	0,0056	0,0052	0,0054	93%	96%
Barwa / ΔE* SCE	0,0152	0,0125	0,0124	82%	82%

¹⁾ Obliczone na podstawie zależności ilorazu współczynnika kierunkowego prostej dla zwiększonej dawki irradiancji 120 W/m² w stosunku do współczynnika kierunkowego prostej określonego dla standardowej nastawy irradiancji rzędu 60 W/m² pomnożonego przez 100%. [Opracowanie własne].

destrukcyjne niż dla poziomu 120 W/m² przy takich samych dawkach napromienienia równego 324 MJ/m². Kontynuacja badania do zakresu napromienienia 540 MJ/m² dla irradiancji 120 W/m² praktycznie w ogóle nie zmieniła przebiegu dopasowania funkcji liniowej (a tym samym współczynnika kierunkowego prostej) wyznaczonego na podstawie większej liczby punktów pomiarowych (zachowany charakter zmiany liniowej).

3.2. Zmiana twardości (metoda tłumienia wahadła) po badaniach starzeniowych z zastosowaniem różnych wartości irradiancji

Po badaniu starzeniowym z udziałem dwóch różnych nastaw irradiancji, oprócz oceny wizualnej w postaci cech takich jak połysk i barwa, dokonano również analizy pod względem zmiany właściwości fizyczno-mechanicznej jaką jest twardość. W tablicy 8, zestawiono wyniki badań twardości badanych systemów malarskich ocenianych zgodnie z normą PN-EN ISO 1522 [25] metodą tłumienia wahadła z wykorzystaniem wahadeł typu König i Persoz (twardość względem stałej szklanej). Tablica zawiera wyniki badań eksperymentalnych przed starzeniem oraz po starzeniu z wykorzystaniem dwóch różnych wartości irradiancji (60 W/m² i 120 W/m²) i dla różnych poziomów całkowitego napromienienia (324 MJ/m² i 540 MJ/m²), natomiast na rysunku 9, graficznie zestawiono dane z tablicy 8 w celu ich łatwiejszej interpretacji.

Określona niepewność rozszerzona na poziomie ufności 95% i współczynnika rozszerzenia $k = 2,0$ dla metody oznaczania twardości metodą wahadłową według normy PN-EN ISO 1522 [25], wynosi $\pm 0,04$ twardości względem stałej szklanej dla wahadła König oraz 6% wartości średniej względem stałej szklanej dla wahadła Persoz [31].

Ze względu na występowanie zjawiska „płynięcia wahadła” Persoza dla wielu badanych przypadków, analizę wyników eksperymentalnych dla parametru twardości badanych systemów malarskich i wpływu starzenia na ten parametr, oparto na wynikach otrzymanych dla wahadła König (waga 200 g).

Istotnym wnioskiem jest to, że po badaniu starzeniowym systemów malarskich, zaobserwowano wzrost twardości praktycznie wszystkich badanych systemów. Średnia wartość twardości w przypadku badań prowadzonych w Xenoteście według PN-EN ISO 16474-2 [11] wzrosła średnio z 0,32 do 0,45 (wzrost o 41%) dla próbek starzonych na poziomie irradiancji równym 60 W/m² i całkowitym napromienieniu 324 MJ/m². Podobny poziom wzrostu twardości do 0,47 (wzrost o 47%) osiągnięto dla próbek starzonych na poziomie irradiancji równym 120 W/m² przy takim samym całkowitym napromienieniu. Dalsze naświetlanie próbek nie wpłynęło istotnie na kolejne zwiększenie twardości systemów, gdzie otrzymano podobny średni wynik równy 0,44 twardości szkła jako średnią dla 10 systemów (bez ujęcia systemu XI) dla całkowitej dawki napromienienia równej 540 MJ/m² mierzonej dla długości fali 300÷400 nm.

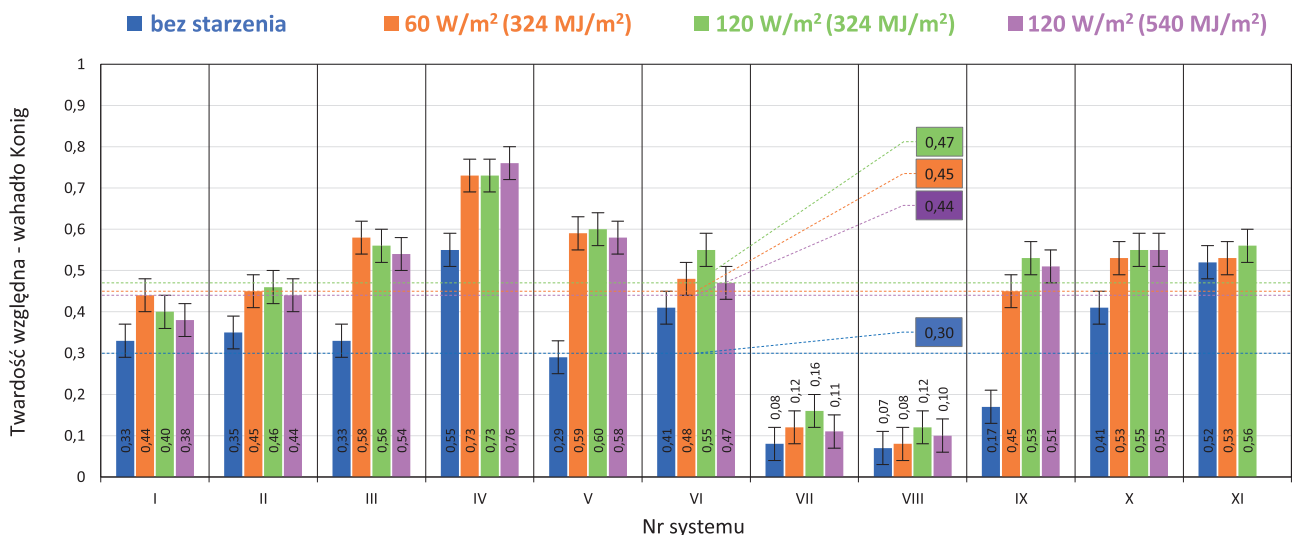
Tablica 8

Średnie wartości twardości badanych systemów malarskich oznaczane według PN-EN ISO 1522 [25] przed i po badaniach starzeniowych

Nr systemu	Twardość względna (względem szkła) według PN ISO 1522 [25]							
	Wahadło König				Wahadło Persoz			
	Bez starzenia	Próbki poddane starzeniu w aparacie Xenotest według PN-EN ISO 16474-2 [11]			Bez starzenia	Próbki poddane starzeniu w aparacie Xenotest według PN-EN ISO 16474-2 [11]		
		Irradiancja 60 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm 324 MJ/m ²	Irradiancja 120 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm 324 MJ/m ²	Irradiancja 120 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm 540 MJ/m ²		Irradiancja 60 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm 324 MJ/m ²	Irradiancja 120 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm 324 MJ/m ²	Irradiancja 120 W/m ² dla zakresu 300÷400 nm 540 MJ/m ²
I	0,33	0,44	0,40	0,38	0,40	0,45	0,43	0,41
II	0,35	0,45	0,46	0,44	0,43	0,46	0,50	0,45
III	0,33	0,58	0,56	0,54	0,37	ślizganie wahadła	ślizganie wahadła	0,51
IV	0,55	0,73	0,73	0,76	ślizganie wahadła	ślizganie wahadła	0,72	0,70
V	0,29	0,59	0,60	0,58	0,32	0,58	0,57	0,56
VI	0,41	0,48	0,55	0,47	ślizganie wahadła	0,51	0,54	0,43
VII	0,08	0,12	0,16	0,11	0,08	0,12	0,17	0,14
VIII	0,07	0,08	0,12	0,10	0,07	0,09	0,11	0,11
IX	0,17	0,45	0,53	0,51	0,19	0,45	0,48	0,43
X	0,41	0,53	0,55	0,55	0,40	ślizganie wahadła	0,48	0,45
XI	0,52	0,53	0,56	–	0,47	0,49	0,49	–
Średnia:	0,32	0,45	0,47	–	–	–	–	–
Średnia ¹⁾ :	0,30	0,45	0,47	0,44	–	–	–	–

¹⁾ Średnia bez ujęcia systemu XI, który nie był oceniany przy nastawie irradiancji na poziomie 120 W/m² dla zakresu 300÷400 nm, po dawce napromienienia 540 MJ/m².

[Opracowanie własne].



Rys. 9. Graficzna prezentacja wyników przedstawionych w tabeli 8 dla średnich wartości twardości badanych systemów malarskich oznaczanych według PN-EN ISO 1522 [22] dla badań prowadzonych w komorze starzeniowej z lampami ksenonowymi według PN-EN ISO 16474-2 [9] z zastosowaniem wartości irradiancji 60 W/m² oraz 120 W/m² dla zakresu długości fali 300÷400 nm [opracowanie własne]

4. Podsumowanie i wnioski

W niniejszym artykule przedstawiono i poddano analizie wyniki badań laboratoryjnych mających na celu ocenę odporności na światło laboratoryjne systemów malarskich stosowanych w kolejnictwie. Przewadzono badania porównawcze takich cech powłok jak: połysk, barwa i twardość w kontekście stosowanych identycznych sumarycznych dawek napromienienia, ale dla dwóch różnych wartości intensywności napromienienia (60 W/m^2 i 120 W/m^2). Rozważano głównie 3 wartości napromienienia 108 MJ/m^2 , 216 MJ/m^2 oraz 324 MJ/m^2 , dla których otrzymano komplet wyników.

Najmniejszą zgodność wyników dla zastosowanych dwóch różnych wartości irradiancji przy różnych poziomach napromienienia otrzymano dla cechy powłoki jaką jest połyskliwość. Zgodność w tym przypadku dla przebiegu średniej szybkości zmian badanych 11 systemów wyniosła 74%, jednak należy zaznaczyć, że może ona być niedoszacowana lub przeszacowana (nie można jednoznacznie stwierdzić), ze względu na to, że duża część badanych systemów malarskich była odporna na sztuczne promieniowanie laboratoryjne (dla zakresu osiągniętych dawek napromienienia) i utratę tej cechy powłoki. Kierunek obserwowanych zmian miał charakter ujemny, tzn. wartości osiągane dla irradiancji 120 W/m^2 uzyskiwały niższe wartości utraty połysku niż przy tradycyjnej nastawie irradiancji pochodzącej i sugerowanej w normie PN-EN ISO 16474-2 [11] wynoszącej 60 W/m^2 . Przyczyną tego zjawiska może być skrócenie czasu testu i tym samym mniejsza liczba cykli i mniejszy udział czasowy drugorzędowych czynników destrukcyjnych w postaci temperatury i wilgotności (podatność materiału na te składowe). Przyczyną może być również szybsze zużywanie się lamp ksenonowych przy zwiększonej irradiancji i przesuwaniu udziału promieniowania w stronę większych długości fal, a tym samym fal niosących mniejszą ilość energii niezbędną i wykorzystywaną do destrukcji wiązań chemicznych. Dostępne komercyjnie czujniki promieniowania do testów starzeniowych z udziałem lamp ksenonowych mierzą sumaryczny poziom promieniowania najczęściej w zakresie długiego przedziału pasma fali np. $300\text{-}400 \text{ nm}$ lub $300\text{-}800 \text{ nm}$ i nie dostarczają informacji o dokładnym przebiegu rozkładu promieniowania.

W przypadku pomiarów barwy, które realizowano w dwóch różnych konfiguracjach, tzn. z ujęciem składowej lustrzanej oraz z jej wytlumieniem (pułapka połysku), osiągnięto w pierwszym przypadku średnią zgodność otrzymanych wyników (szybkość zachodzących zmian) na poziomie 95% natomiast w drugim przypadku, który nie uwzględnia składowej lustrzanej na odbierane wrażenia barwne, osiągnięto średnią zgodność już tylko na poziomie 82%.

Również w tym przypadku, tak jak w przypadku oceny połysku, średnia szybkość zachodzących zmian badanych systemów malarskich była mniejsza dla większego poziomu irradiancji niż w przypadku tradycyjnych nastaw proponowanych przez normę.

Twardość starzonych systemów malarskich mierzona metodą wahadłową, wykazała bardzo wysoką zgodność wyników dla dwóch stosowanych poziomów irradiancji (60 W/m^2 vs. 120 W/m^2) dla takiej samej dawki napromienienia równej 324 MJ/m^2 gdzie średnia różnica dla 11 badanych systemów wyniosła tylko 0,02 twardości, co stanowi średnie dopasowanie wyników na poziomie 95% (wynik zawarty w określonej niepewności metody). Dalsze starzenie próbek do poziomu 540 MJ/m^2 nie wpłynęło istotnie na dalszy wzrost twardości.

Na podstawie otrzymanych danych można stwierdzić, że w przypadku powłok poliuretanowych czy akrylowych (wierzchnie zabezpieczenia badanych systemów) zaaplikowana dawka irradiancji zwiększona do poziomu przynajmniej 120 W/m^2 dla długości fali $300\text{-}400 \text{ nm}$, powoduje otrzymanie zbliżonych wartości zmian powłoki takich jak połysk, barwa czy twardość w zależności od sumarycznej dawki napromienienia i z powodzeniem może być implikowana do testów takich materiałów w celu zredukowania czasu prowadzenia testu starzeniowego. Trzeba jednak mieć na względzie, że zgodność dla pomiarów, szczególnie połysku, może okazać się znacznie zaniżona.

Przy prowadzeniu badań ze zwiększonym poziomem irradiancji należy pamiętać, że intensyfikowanie promieniowania w aparatach z lampami ksenonowymi proporcjonalnie skraca ich żywotność. Koszty eksploatacyjne urządzenia są wówczas wyższe lub co najwyżej pozostają na zbliżonym poziomie (dużo zależy od typu posiadanego aparatu) w porównaniu do badań prowadzonych przy niższych nastawach natężenia promieniowania, ale przez dłuższy okres. W tym przypadku jednak oszczędza się na czasie badania i jest możliwość szybszego zwolnienia aparatury, co niejednokrotnie jest bezcenne i bardziej istotne niż same kwestie finansowe. Decydując się na zwiększenie dawki poziomu natężenia promieniowania, bardzo ważną czynnością jest kontrola warunków temperaturowych otoczenia próbki i temperatury powierzchniowej czy wilgotności. Realizowane jest to pośrednio przez częstszą wymianę lamp na nowe, gdy osiągane są zbyt duże odchyłki od określonych wartości zadanych nastaw i rejestrowanych parametrów przez posiadane urządzenie starzeniowe w laboratorium. Coraz więcej urządzeń dostępnych na rynku umożliwia całkowicie pełną kontrolę nad prowadzonym procesem starzenia w postaci wbudowanego sterownika z możliwością zaprogramowania konkretnych nastaw parametrów, dozwolonych odchyłek, jak i maksymalnego czasu ekspozycji, dzięki czemu nie ma potrzeby ciągłej kontroli pracy

urządzenia (w ramach niniejszych badań wykorzystywany Xenotest 440 również miał te funkcje, dlatego kontrola procesu starzenia była znacznie ułatwiona). W przypadku braku osiągnięcia zakładanych parametrów w ustalonym czasie i zakresie – urządzenie zatrzymuje test (wszystkie dane i błędy pomiarowe rejestrowane są w pamięci urządzenia lub na karcie pamięci), co umożliwia pełną powtarzalność tego rodzaju badań i ogranicza wpływ zmienności zaangażowanych mechanizmów degradacji przy starzeniu próbek.

Literatura

1. McGreer M.: *Weathering Testing Guidebook*, Pub. No. 2062/098/200/AA/03/01, Atlas Electric Devices Company, USA 2001.
2. Garbacz M.: *Badania starzeniowe materiałów stosowanych w taborze szynowym z symulacją światła słonecznego i warunków pogodowych*, Prace Instytutu Kolejnictwa, 2018, z. 157.
3. QUV & Q-Sun, A Comparison od Two Effective Approaches to Accelerated Weathering & Light Stability Testing, Q-Lab Corporation, Technical Bulletin LU-8009, 2017.
4. *Weathering & Light Stability, A testing Summary Guide*, Q-Lab Corporation, LW 6000.4.
5. *Sunlight, Weathering & Light Stability Testing*, Q-Lab Corporation, Technical Bulletin LU-0822, 2011.
6. Chin J. et al.: *Validation of the reciprocity law for coating photodegradation*, JCT Research, vol. 2, no. 7, July 2005.
7. Schönlein A. et al.: *GUS-Jahrestagung*, Stutensee (2013).
8. ISO 23706:2020: *Plastics – Determination of apparent activation energies of property changes in standard weathering test methods*.
9. Fitz T.: *Development of an Enhanced Accelerated Weathering Test Cycle for Automotive Coatings*, SAE International Journal of Materials and Manufacturing Vol. 5, No. 2 (June 2012), pp. 490-498.
10. ISO/TS 19022:2016: *Plastics – Method of controlled acceleration of laboratory weathering by increased irradiance*.
11. PN-EN ISO 16474-2:2014-02: *Farby i lakiery. Metoda ekspozycji na laboratoryjne źródła światła. Część 2 – Lampy ksenonowe łukowe*.
12. Hardcastle Henry K. et al.: *Atlas Material Testing Technology LLC, Sun Spots, Volume 40, Issue 88* (2010).
13. Podstawczyńska A.: *UV and global solar radiation in Łódź, Central Poland*, Int. J. Climatol. 30: 1–10 (2010), DOI: 10.1002/joc.1864.
14. PN-EN ISO 16474-1:2014-02: *Farby i lakiery – Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła – Część 1: Uwagi ogólne*.
15. PN-ISO 4628-1:2016-03: *Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wygładzie. Część 1: Wprowadzenie ogólne i system określania*.
16. PN-ISO 4628-2:2016-03: *Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wygładzie. Część 2: Ocena stopnia spęcherzenia*.
17. PN-ISO 4628-3:2016-03: *Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wygładzie. Część 3: Ocena stopnia zardzewienia*.
18. PN-ISO 4628-4:2016-03: *Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wygładzie. Część 4: Ocena stopnia spękania*.
19. PN-ISO 4628-5:2016-03: *Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wygładzie. Część 5: Ocena stopnia złuszczenia*.
20. PN-ISO 4628-6:2012: *Farby i lakiery – Ocena zniszczenia powłok – Określanie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wygładzie – Część 6: Ocena stopnia skredowania metodą taśmy*.
21. PN-ISO 7724-1:2003: *Farby i lakiery – Kolorymetria – Część 1: Podstawy*.
22. PN-ISO 7724-2:2003: *Farby i lakiery – Kolorymetria – Część 2: Pomiar barwy*.
23. PN-ISO 7724-3: *Farby i lakiery – Kolorymetria – Część 3: Obliczanie różnic barwy*.
24. PN-EN ISO 2813:2014-11: *Farby i lakiery – Oznaczanie wartości połysku pod kątem 20 stopni, 60 stopni i 85 stopni*.
25. PN-EN ISO 1522:2008: *Farby i lakiery – Badanie metodą tłumienia wahadła*.
26. PN-79/C-81530: *Wyroby lakierowe – Oznaczanie twardości powłok*.
27. PN-EN ISO/IEC: 17025:2018-02: *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*.
28. Procedura badawcza nr PB-LK-C08 w.2: *Oznaczanie odporności powłok lakierniczych na działanie światła laboratoryjnego i warunków pogodowych*.
29. Procedura badawcza nr PB-LK-C07 w.2: *Oznaczanie wartości połysku pod kątem 20/60/85°*.
30. Procedura badawcza nr PB-LK-C06 w.2: *Oznaczanie współrzędnych i różnic barwy powłok lakierniczych*.
31. Procedura badawcza nr PB-LK-C12 w.1: *Oznaczanie twardości metodą tłumienia wahadła*.