

Szacowanie niepewności wyniku dla testów odporności na warunki środowiskowe na przykładzie metody odporności na działanie obojętnej mgły solnej według PN-EN ISO 9227 / ASTM B117

Marcin GARBACZ¹

Streszczenie

Badania laboratoryjne środowiskowe są jednymi z najczęściej wykonywanych badań stosowanych do oceny materiałów wykorzystywanych między innymi do konstrukcji pojazdów szynowych. Wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025 dla laboratoriów badawczych, szczególnie przy ocenie zgodności materiałów z wyspecyfikowanymi wymaganiami, nakładają na laboratoria konieczność rozpatrywania wyników końcowych pomiarów wraz z niepewnościami tych wyników. Ze względu na złożoność procesów fizyko-chemicznych zachodzących podczas testów środowiskowych, określenie źródeł niepewności wyniku pomiaru bywa bardzo skomplikowane. Artykuł prezentuje jeden ze sposobów szacowania niepewności złożonej dla badań środowiskowych na przykładzie badań korozyjnych za pomocą koncepcji szacowania niepewności NORDTEST TR 537. W artykule przedstawiono obliczenia niepewności oparte na zestawie danych empirycznych uzyskanych w akredytowanym Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa z wykorzystaniem odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej oraz biasu metody. Przedstawiono również sposób podejścia szacowania niepewności w zależności od rodzaju badanych obiektów (detale metalowe i powłoki malarskie) i sposobu ich oceny po badaniach korozyjnych (metody ilościowe i jakościowe). W artykule zaprezentowano również możliwości interpretacji i przetwarzania uzyskanych danych podczas kontroli wewnątrz laboratorium na podstawie prostego narzędzia statystycznego jakim są karty kontrolne Shewarta. W artykule przedstawiono także diagram Ishikawy dla metody oznaczania korozyjności w komorach solnych, który identyfikuje istotne czynniki wpływające na niepewność pomiaru, a przy tym daje pełen obraz złożoności całego procesu badawczego.

Słowa kluczowe: neutralna mgła solna, karty kontrolne, odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna, odtwarzalność międzylaboratoryjna, bias, detale metalowe, powłoki malarskie

1. Wprowadzenie

Badania odporności na warunki środowiskowe prowadzone w laboratorium mają na celu odzwierciedlić naturalne warunki pracy wyrobu wraz z czynnikami, które mogą negatywnie wpływać na jego działanie. Różnorodne czynniki fizyczne i chemiczne mogą wpływać niekorzystnie na użyteczność produktu, czas jego przydatności oraz bezpieczeństwo użytkowania. Celem wykonywanych badań środowiskowych jest zagwarantowanie producentowi, że jego wyrób jest skonstruowany zgodnie z właściwymi dla niego normami / wymaganiami prawnymi oraz w taki sposób, który zapewnia bezpieczeństwo jego użytkowania. Szczególnie wrażliwym obszarem dotyczącym bezpieczeństwa materiałów jest

transport szynowy. Przyszłościowe projektowanie tabo-ru zakłada tworzenie nowych rozwiązań konstrukcyjnych opartych na lekkich materiałach przy zapewnieniu maksimum bezpieczeństwa. Pudło pojazdu musi być zabezpieczone antykorozyjnie, dźwiękochłonne, termicznie i w sposób tłumiący drgania, a materiały użyte do tych celów muszą być odporne na różne czynniki środowiskowe. Badania odporności na warunki środowiskowe materiałów prowadzone w laboratorium mogą odzwierciedlać wiele mechanizmów starzeniowych spotykanych naturalnie takich, jak np. odporność na czynniki korozyjne, odporność na promieniowanie słoneczne, odporność na warunki klimatyczne w tym np. na wilgoć, odporność na warunki termiczne, czyli właściwości palne itd. Dobór wybranego badania starzeniowego

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

dla materiału powinien być dostosowany do tego, z jakimi czynnikami w konstrukcji pociągu ma styczność na co dzień.

W większości przypadków, badania laboratoryjne oparte na testach środowiskowych są znormalizowane i zapewniają w miarę wysoką powtarzalność / odzwierciedlanie, jak również dają możliwość stworzenia swoistego rankingu jakościowego materiałów przy zachowaniu tych samych warunków starzeniowych prowadzonych w laboratorium. Mimo wszystko często pomijanym problemem jest fakt, że badania środowiskowe są obciążone pewnym stopniem niepewności otrzymanego wyniku, a próba wyznaczenia tej niepewności jest sprawą złożoną. Akredytacja laboratoriów badawczych w świetle wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025 [1] oraz zmieniające się podejście ILAC do oceny tych wymagań wymusza na laboratoriach badawczych coraz to większą odpowiedzialność przy raportowaniu wyniku wraz z określeniem niepewności tego wyniku. Jedną z kluczowych zmian, którą wprowadza powołana norma, dotyczy zasady podejmowania decyzji. Zasada ta opisuje, w jaki sposób niepewność pomiaru jest uwzględniana przy określaniu zgodności z wyspecyfikowanym wymaganiem, szczególnie gdy wymagane jest spełnienie konkretnych przepisów prawa. Ponadto, każde laboratorium powinno mieć wdrożone procedury opisujące sposób szacowania niepewności. Powinno także określić zidentyfikowane źródła niepewności dla każdej metody, nawet w przypadku, gdy niepewność ta nie jest raportowana w sprawozdaniach końcowych (informacja jest nieistotna dla Zleceniodawcy). W artykule zaprezentowano przykładowy sposób podejścia do szacowania niepewności pomiaru badań środowiskowych na przykładzie badań korozyjnych.

Przyspieszone badania korozyjne prowadzi się w specjalnych komorach umożliwiających badania w sztucznej atmosferze korozyjnej. Stosowana atmosfera w komorach powoduje intensyfikowanie procesów korozyjnych metali i ich stopów oraz innych materiałów wykorzystanych do ochrony przed korozją, np. systemów malarskich. Intensyfikację procesów korozyjnych osiąga się przez oddziaływanie takich czynników jak: temperatura, wilgotność względna, kondensacja wilgoci, pH, obecność i stężenie składników korozyjnych (np. kwasy, chlorki, SO_2 , H_2S) itp.

W artykule opisano zagadnienia szacowania niepewności złożonej badań korozyjnych oraz niepewności oceny próbek po badaniach prowadzonych w komorze solnej zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 9227 [2] oraz jej amerykańskiego odpowiednika ASTM B117 [3]. Szacowanie niepewności wyniku jest utrudnione ze względu na dużą złożoność badania, pokazaną liczbę cząstkowych składowych niepewności biorących udział w procesie badawczym, liczną aparaturę wykorzystywaną w pomiarach

pomocniczych, a także różny rodzaj badanych próbek oraz różne sposoby ich oceny.

Sposób przykładowego podejścia do szacowania niepewności pomiaru badań w komorach solnych, jak i wybranych metod oceny próbek po takim rodzaju badań (niepewność złożona) oparto na wynikach doświadczalnych otrzymanych w akredytowanym Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa.

1.1. Opis metody badania odporności na korozję przy użyciu mgły solnej

Najbardziej rozpowszechnioną na świecie metodą przyspieszonych badań korozyjnych są metody badań we mgle solnej o odpowiednio ustalonych parametrach procesu. Stosowane są one od wielu dziesięcioleci w celu określenia odporności korozyjnej metali oraz powłok ochronnych (metalowych, konwersyjnych, tlenkowych i lakierniczych). Badania korozyjne we mgle solnej służą do porównywania materiałów poddanych oddziaływaniu tego samego czynnika w postaci równomiernie zatomizowanej mgły roztworu chlorku sodu o ustalonym stężeniu, w ustalonej temperaturze i odpowiednio dobranym pH rozpylanego roztworu. Badania mają głównie na celu określenie czasu, który będzie potrzebny do zapoczątkowania korozji w ustalonych warunkach i klasyfikują odporność materiałów w zależności od zastosowanych parametrów metody (charakter jedynie porównawczy), choć jego wyniki mogą (lecz nie muszą) również przekładać się na czas eksploatacji w rzeczywistych warunkach pracy tych elementów.

Na świecie, do oceny korozyjności materiałów najpowszechniej stosuje się normę międzynarodową PN-EN ISO 9227 [2] oraz normę amerykańską ASTM B117 [3]. Normy są bliźniaczo podobne i różni je głównie to, że amerykański odpowiednik nie uwzględnia w swojej metodologii możliwości zastosowania kwaśnej mgły solnej (AASS) oraz z dodatkiem jonów miedzi (CASS) jak ma to miejsce w standardzie ISO (metody są opisane w oddzielnych standardach amerykańskich). Różni je również zastosowanie innych materiałów referencyjnych i sposób podejścia do kalibracji komory, co zostało krótko scharakteryzowane w dalszej części artykułu. W wymienionych normach zawarto dokładne wytyczne prowadzenia testów odporności na korozję, a najważniejsze wymagania obejmują między innymi nadzór nad takimi parametrami procesu jak:

- temperatura pracy komory,
- szybkość zbierania mgły solnej (w cylindrach miarowych z lejkiem, w ml/h),
- stężenie oraz pH rozpylanej solanki,
- odpowiednia czystość wody i odczynników w celu sporządzenia roztworów solankowych,

- sposób natryskiwania (rozdrobienia cząstek) itd.,
- wilgotność (sprężone powietrze, które jest używane do wytworzenia mgły solnej, jest podgrzewane i nasycone wilgocią w nawilżaczu pod ciśnieniem).

Badania w komorze solnej (w zależności od rodzaju) mogą być przeprowadzone w trzech różnych typach mgły solnej tak jak przedstawiono w tablicy 1. Test nr 1 opisuje wspomniane wcześniej 2 standardy ISO i ASTM, natomiast test 2 i 3 opisany jest tylko wyłącznie normą PN-EN ISO 9227 [2].

Badania w rozpylonej obojętnej solance (NSS) są szczególnie przydatne do badań: metali i ich stopów, powłok metalowych (anodowych i katodowych), powłok konwersyjnych, powłok anodowych tlenkowych i powłok organicznych na materiałach metalowych. Badanie w rozpylonej solance z dodatkiem kwasu octowego (AASS) oraz z dodatkiem miedzi jako przyspieszacza (CASS) jest natomiast przydatne do badania powłok dekoracyjnych miedź + nikiel + chrom lub nikiel + chrom. Stwierdzono również, że takie testy są odpowiednie do badania powłok anodowych i organicznych na podłożu aluminiowym [4]. W przypadku kolejnictwa największe zastosowanie mają badania z udziałem obojętnej mgły solnej, gdzie do zabezpieczeń korozyjnych stosuje się głównie powłoki organiczne na stali i aluminium.

Test korozyjny w mgle solnej jest badaniem kontrolnym, często stosowanym do kontroli jakości danego procesu technologicznego, na przykład dla elementów pokrywanych warstwami antykorozyjnymi. Testuje się elementy, które standardowo wytrzymują np. 480 godzin bez widocznych znaków korozji na powierzchni. Jeżeli partia materiału zaczyna korodować po 96 godzinach oznacza to błąd w procesie technologicznym

i konieczność usunięcia tego błędu w technologii wykonania warstwy antykorozyjnej [4].

Wyników badań korozyjnych w mgle solnej nie można przeliczyć na czas eksploatacji w warunkach rzeczywistych. Szczególnie duże rozbieżności pomiędzy starzeniem naturalnym a przyspieszonym w mgle solnej zaobserwowano dla powłok cynkowych na podłożu stalowym oraz powłok organicznych pigmentowanych fosforanem cynku i innym aktywnym inhibitorem. Przyczyny zaobserwowanych rozbieżności tkwią w absencji podczas starzenia w mgle solnej, tzw. okresów suchych, czyli przerw w natrysku solanki, niezbędnych do tworzenia i odbudowy warstwy pasywacyjnej na cynku oraz hydrolizą inhibitora i pasywacji powierzchni. W wyniku zaobserwowanych rozbieżności pomiędzy efektami starzenia naturalnego i przyspieszonego, w ostatnich latach rozwinęły się cykliczne testy korozyjne (CCT), głównie za sprawą przemysłu motoryzacyjnego, które mają na celu lepsze odwzorowanie uszkodzeń korozyjnych mogących wystąpić w warunkach naturalnych. Testy cykliczne bazują na przerywanej ekspozycji próbek w mgle solnej, rozdzielonej okresami o zmiennej wilgotności, co wyznaczająco dobrze przybliża rzeczywiste warunki korozyjne, na które są narażone próbki w środowisku naturalnym [4].

1.2. Koncepcje określenia niepewności badań korozyjnych prowadzonych z zastosowaniem mgły solnej

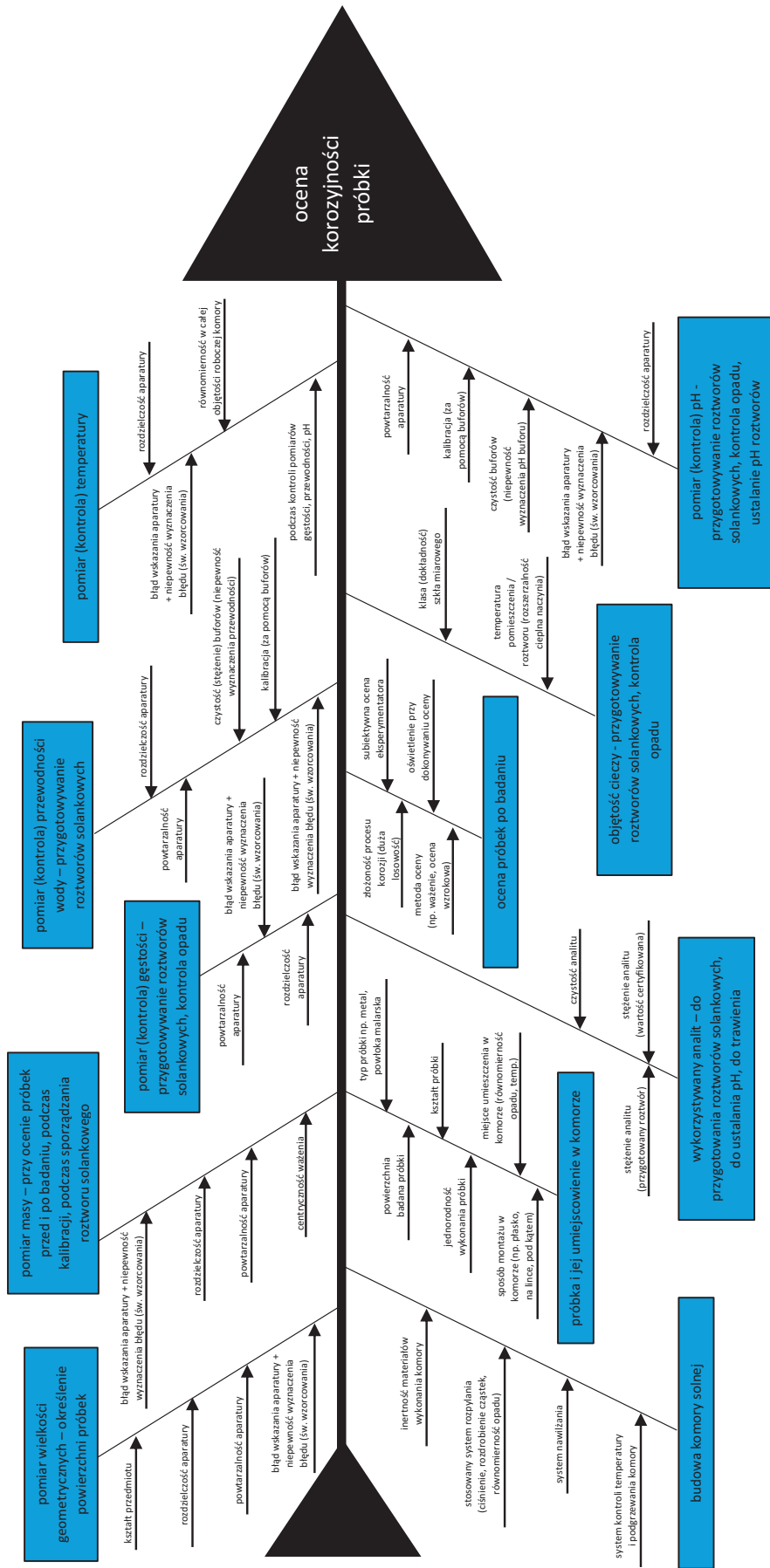
Budowanie budżetu niepewności dla badań z zastosowaniem komór solnych (lub też ogólnie badań środowiskowych) można oprzeć na dwóch różnych koncepcjach.

Tablica 1

Znormalizowane testy badań odporności na korozję z użyciem testów mgły solnej

Numer testu	1	2	3
Rodzaj testu	Badania w obojętnej mgle solnej (NSS – Neutral Salt Spray)	Badania w kwaśnej mgle solnej (AASS – Acetic Acid Salt Spray)	Badania w kwaśnej mgle solnej z dodatkiem jonów miedzi (CASS – Copper Accelerated Salt Spray)
Skład roztworu	NaCl 50 ± 5 g/l	NaCl 50 ± 5 g/l, CH ₃ COOH ¹	NaCl 50 ± 5 g/l CuCl ₂ ·2H ₂ O 0,26 g/l ± 0,02 g/l, CH ₃ COOH ¹
Temperatura	35 ± 2°C		50 ± 2 °C
pH skroplin w temp. 25°C	6,5÷7,2	3,1÷3,3	
Średnia szybkość zbierania skroplin dla powierzchni 80 cm ²	1,5 ml/h ± 0,5 ml/h		

¹ CH₃COOH używany do zakwaszenia roztworu i doprowadzenia do odpowiedniego pH. [Opracowanie własne].



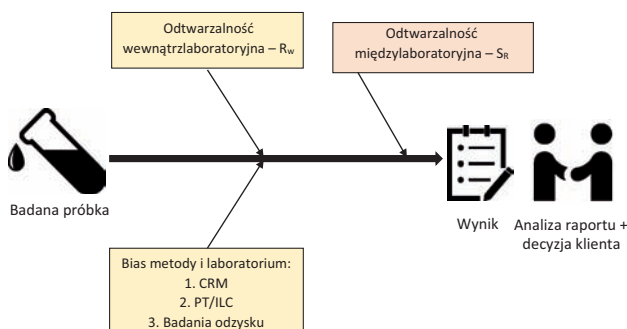
Rys. 1. Schemat przyczynowo-skutkowy (tzw. schemat „szkielet ryby”) dla metody oznaczania korozyjności w komorach solnych wg norm przedmiotowych PN-EN ISO 9227 [2] oraz ASTM B117 [3] obrazujący wybrane czynniki wpływające na niepewność pomiaru i ostatecznie otrzymany wynik [opracowanie własne]

Pierwsza koncepcja dotyczy szacowania niepewności metody opartej na budowaniu budżetu niepewności z uwzględnieniem każdej czynności wykonywanej podczas procesu badawczego, a następnie określanie niepewności złożonej – między innymi z zaleceniami przewodnika GUM [5].

Szacowanie budżetu niepewności dla badań środowiskowych na podstawie tej koncepcji może być problematyczne i bardzo zawile ze względu na dużą liczbę zmiennych oraz możliwe wzajemne korelacje poszczególnych składowych, a tym samym może wystąpić błędne oszacowanie współczynników wrażliwości w niepewności złożonej. Takiego typu podejście okazuje się bardzo użyteczne podczas ilościowego określania poszczególnych składowych niepewności. W niektórych przypadkach jednak, ta metodologia również powoduje niedoszacowanie niepewności pomiaru częściowo dlatego, że w takim podejściu trudno jest uwzględnić wszystkie możliwe udziały niepewności tak, jak ma to miejsce w rozważanym przypadku dla metody badania odporności na korozję przy użyciu komór solnych [6].

Schemat przyczynowo-skutkowy (schemat „szkielet ryby lub rybiej ości” inaczej zwany diagramem Ishikawy) dla metody oznaczania korozyjności w komorach solnych według norm PN-EN ISO 9227 [2] oraz ASTM B117 [3] przedstawiono w wersji uproszczonej na rysunku 1.

Druga koncepcja dotyczy obliczenia niepewności pomiaru przyjętej w laboratoriach środowiskowych na podstawie dokumentu NORDTEST TR 537 [7]. Metoda ta została również opisana w języku polskim w Biuletynie Informacyjnym Klubu Pollab 2/51/2008 [8]. W proponowanym modelu obliczania niepewności uwzględnia się odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną (R_W) oraz oszacowanie biasu laboratorium i metody łącznie (przez CRM, porównania międzylaboratoryjne, badania odzysku) lub wykorzystuje się do tego celu oszacowaną odtwarzalność międzylaboratoryjną (S_R – odchylenie standardowe odtwarzalności) np. na podstawie wyników z różnych rund badań biegłości dla danej metody (rys. 2).



Rys. 2. Model niepewności pomiaru przedstawiony na diagramie tzw. rybiej ości [opracowanie własne]

W artykule szerzej opisano sposób z wykorzystaniem metody opartej na koncepcji obliczenia niepewności pomiarów przyjętej w laboratoriach środowiskowych, na podstawie dokumentu NORDTEST TR 537 [7] z wykorzystaniem odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej wraz z oszacowaniem biasu laboratorium i metody z wykorzystaniem materiałów referencyjnych RM.

Przy czym należy mocno zaakcentować, że szacowanie każdej niepewności metody powinno obejmować cały proces badawczy, również obejmujący ocenę próbki po zakończeniu badania (niezależnie od sposobu metody – jakościowej czy ilościowej). W przypadku, gdy dane będą raportowane tylko w zakresie metody stosowanej do oceny po badaniu korozyjnym (nie uwzględnia samego badania starzeniowego), należy zawsze umieścić taką informację w sprawozdaniach z badań dla zleceniodawców.

1.2.1. Schemat postępowania przy szacowaniu niepewności dla badań prowadzonych w komorze solnej

Zgodnie z metodologią opisaną w NORDTEST TR 537 [7], jak również w tłumaczeniu Biuletynu Informacyjnego Klubu Pollab 2/51/2008 [8], wyniki obliczeń niepewności należy oprzeć na podstawie schematu blokowego składającego się z 6 określonych etapów (kroków). Schemat postępowania zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Schemat blokowy określania niepewności na podstawie kontroli wewnątrz laboratorium i biasu laboratorium dla metody zgodnej z koncepcją NORDTEST TR 537 [7] dla badań środowiskowych

Krok	Działanie
1	Określić wartość mierzoną
2	Określić ilościowo (względnie) odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną $u(R_W)$ A: próbki kontrolnej, B: ewentualne kroki nie objęte próbką kontrolną
3	Określić ilościowo (względnie) składniki biasu laboratorium i metody, $u(\text{bias})$
4	Przekształcić składniki na niepewność standardową
5	Obliczyć złożoną niepewność standardową, u_C
6	Obliczyć niepewność rozszerzoną, U

1.2.2. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna – R_W

Szacowanie niepewności odtwarzalności $u(R_W)$ musi obejmować wszystkie etapy procesu badawczego, a wyniki pomiarów próbki kontrolnej powinny być przeprowadzone dokładnie w taki sam sposób jak próbek badanych. W szacowaniu niepewności odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej $u(R_W)$ ważne

jest to, aby uwzględnić długoterminowe zmienności najważniejszych składników niepewności występujących wewnątrz laboratorium, np. spowodowane przez różne roztwory podstawowe, nowe partie odczynników, różną aparaturę czy różne laboratoria wykonujące badania.

Dla badań prowadzonych w komorach solnych cały etap badawczy opiera się wyłącznie na włożeniu próbki (detalu) do komory, a następnie ciągłej kontroli poprawności pracy komory solnej (najczęściej codzienne) przez bieżące monitorowanie temperatury w komorze, ilości skroplin w cylindrach miarowych (z lejkiem o powierzchni 80 cm²), pH i gęstości rozpylanego roztworu. Dodatkowo, w czasie badania uzupełniania się zbiorniki solankowe 5% roztworem chlorku sodu o odpowiednim pH i gęstości. Roztwór musi być przygotowany z odpowiednio czystych odczynników – posiadających analizy sprawdzeń (czda) oraz wody o przewodności mniejszej niż < 20 μS/cm lub < 5 μS/cm (w zależności od normy), uzyskanej w procesach destylacji lub dejonizacji.

Analizę odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dla metody środowiskowej, byłoby najlepiej oprzeć na zasadzie określenia odporności metody (tzw. *robustness*), która określa wpływ niewielkich, niezamierzonych zmian (warunków) stosowanej metody pomiarowej na wartość wyniku końcowego. Badanie odporności przeprowadza się na podstawie testów istotności lub analizy wariancji, np. ANOVA. Polega ono na wykrywaniu istotnych różnic między wariancjami i wartościami średnimi serii pomiarowych wygenerowanych dla nieznacznie różniących się warunków prowadzenia pomiaru, tak jak w tym przypadku np. zmian temperatury, pH roztworów solankowych lub czystości odczynników stosowanych do analizy. Celem takich badań jest wykazanie, które parametry metody pomiarowej powinny być ściśle przestrzegane, a które parametry przypadkowo zmienne mają nieistotny wpływ na wynik badania. Takie podejście do tematu wymaga jednak dużej pracy oraz badań, a także znajomości bardziej zaawansowanych technik statycznych.

Również użytecznym i mniej obciążającym czasowo narzędziem bieżącej kontroli jakości pomiarów w laboratorium są karty kontrolne. Pozwalają one monitorować zmienność w kontrolowanym procesie lub ciągu analiz oraz stwierdzić czy odstępstwa wyników pomiarów od przyjętych wartości normatywnych mają charakter losowy. Najczęściej stosowanymi kartami kontrolnymi są karty Shewharta oraz karty CuSum (*cumulative summing chart*).

Zasadniczym elementem kart Shewharta jest zestaw linii kontrolnych. Wyróżnia się linię centralną (LC), równoległe do niej wykreślane dwie linie ostrzegania, inaczej zwane liniami działania (górną i dolną linią ostrzegania GLO i DLO) oraz bardziej odsunięte dwie linie kontrolne inaczej zwane liniami alarmu

(górną i dolną GLK i DLK). Do wyznaczenia pozycji linii na karcie Shewharta niezbędna jest znajomość estymatora wartości oczekiwanej parametru, charakteryzującego kontrolowany proces oraz estymatora miary rozproszenia (zmienności) wartości tego parametru wokół jego wartości średniej. W praktyce estymatorem wartości oczekiwanej jest arbitralnie narzucona wartość nominalna, znana wartość dla certyfikowanego materiału odniesienia lub średnia z próby pilotażowej. Estymatorem rozproszenia natomiast może być akceptowalny lub założony poziom precyzji, wartość odchylenia standardowego populacji wyników lub próby pilotażowej. W zależności od sposobu statystycznej realizacji programu kontroli jakości, kartę Shewharta można skonstruować przez naniesienie następujących wartości: średniej arytmetycznej wyników pomiarów (analizy wielokrotne lub podwójne), odchylenia standardowego (analizy wielokrotne), rozstępu (analizy wielokrotne lub podwójne), ruchomego rozstępu (analizy pojedyncze) czy wreszcie analizy pojedynczych pomiarów [9].

Karta CuSum natomiast oparta jest na różnicach między wartościami średnimi kolejnych serii pomiarowych a wartością rzeczywistą (odniesienia). Jeżeli proces wykonywania analiz jest poprawny, punkty naniesione na wykres będą układały się wokół zera wzdłuż osi poziomej, jeśli natomiast z punktów utworzy się linia nachylona względem osi poziomej, świadczy to o błędzie systematycznym [9].

W pkt 3 niniejszego artykułu, zawierającego wyniki badań doświadczalnych do analizy odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej $u(R_w)$, zastosowano kartę kontrolną Shewharta.

1.2.3. Bias laboratorium / metody

W przypadku określania źródła biasu laboratorium i metody $u(\text{bias})$ wykorzystuje się materiały odniesienia (RM/CRM), wyniki z porównań międzylaboratoryjnych (badań biegłości) lub korzysta się z badań odzysku dodatku wzorca do próbki (dla analiz typowo chemicznych). Źródła biasu powinny być w miarę możliwości zawsze eliminowane. Zgodnie z przewodnikiem GUM [5] wynik pomiaru należy zawsze korygować, jeżeli bias jest znaczny, na podstawie wiarygodnych danych, najlepiej takich jak CRM. Jednakże, gdy nawet bias wynosi zero, musi być oszacowany i traktowany jako składnik niepewności.

Mimo, że w przeciwieństwie do ekspozycji w naturalnych warunkach atmosferycznych, badanie laboratoryjne w mgłach solnych przeprowadza się ze zmniejszoną liczbą zmiennych, które mogą być regulowane, prowadząc często do wyników bardziej powtarzalnych, szacowanie biasu laboratorium czy metody jest krokiem wątpliwym ze względu na losowy charakter samego procesu korozji (np. przez losowe

tworzenie się powłok ochronnych na stalowych panelach testowych pod wpływem produktów korozji, nieregularny skład stopu i dużą losowość w czasie trwania testu itp.). W niniejszym artykule określono go na podstawie referencyjnego materiału odniesienia (stalowe płytki kalibracyjne).

1.2.4. Odtwarzalność międzylaboratoryjna – S_R

W przypadku uzyskania zadowalających wyników porównań międzylaboratoryjnych, do szacowania niepewności metody można wykorzystać wskaźnik odtwarzalności międzylaboratoryjnej (podawany zwykle jako odchylenie standardowe odtwarzalności pomiaru) pod warunkiem, że porównanie obejmuje wszystkie składniki niepewności i kroki (etapy) szacowania. W tym przypadku oszacowanie niepewności rozszerzonej jest możliwe przy bezpośrednim wykorzystaniu parametru odchylenia standardowego z porównań międzylaboratoryjnych. Wykorzystując tę metodę można jednak mocno przeszacować niepewność, zależnie od jakości pracy laboratorium [10].

2. Materiał badawczy, metodyka badań i wykorzystywana aparatura

W Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa od wielu lat prowadzi się badania z użyciem obojętnej mgły solnej (NSS – *Neutral Salt Spray*) zgodne z metodologią opisaną w normach PN-EN ISO 9227 [2] oraz ASTM B117 [3], na które Laboratorium ma również akredytację Polskiego Centrum Akredytacji (AB 369). Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa prowadzi badania w zakresie odporności korozyjnej:

- metalowych elementów o zróżnicowanym składzie chemicznym (aluminium, stal, miedź i inne, a także stopy metali), wielopłaszczyznowych konstrukcji metalowych, stosowanych na co dzień w wielu branżach przemysłowych, głównie w kolejnictwie,
- powłok malarskich stosowanych ogólnie w przemyśle transportowym.

Podczas badania efektów starzenia elementów metalowych w mgłę solnej, w Laboratorium określa się procentowe zajęcie powierzchni próbki korozją oraz jej rodzaj np. według normy PN-EN ISO 10289 [11], a także gdy to jest możliwe określa się ubytki masy próbek za pomocą metod grawimetrycznych.

Efekty starzenia powłok malarskich w mgłę solnej oceniane są najczęściej za pomocą norm serii PN-EN ISO 4628 (na które Laboratorium także ma akredytację):

- PN-EN ISO 4628-1 Ogólne zasady [12],
 - PN-EN ISO 4628-2 Ocena stopnia spęcherzenia [13],
 - PN-EN ISO 4628-3 Ocena stopnia zardzewienia [14],
 - PN-EN ISO 4628-4 Ocena stopnia spękania [15],
 - PN-EN ISO 4628-5 Ocena stopnia złuszczenia [16],
 - PN-EN ISO 4628-8 Ocena stopnia odwarstwienia i skorodowania wokół rysy [17],
- oraz innych wybranych metod oceny zmian właściwości fizyko-chemicznych, np. oceny przyczepności czy twardości powłoki.

W artykule zaprezentowano także sposób oszacowania niepewności korozyjnej dla wybranych metod oceny badanych obiektów (metody ilościowe i jakościowo-ilościowe) na podstawie wieloletnich wyników eksperymentalnych pochodzących z zasobów Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji.

2.1. Znormalizowane płytki do badań w komorach solnych (kalibracja)

W celu zapewnienia powtarzalności oraz odtwarzalności wyników badań według norm PN-EN ISO 9227 [2] oraz ASTM B117 [3] zaleca się dokonywanie okresowej „kalibracji” komory solnej przez umieszczenie stalowych próbek wzorcowych w jej wnętrzu (równo rozmieszczonych na całej powierzchni wykorzystywanej do badań) i oszacowanie ubytku ich masy po określonym czasie ekspozycji na mgłę solną. Użyte w tym kontekście słowo „kalibracja” jest rozumiane jako sprawdzenie poprawności działania komory solnej, w tym poprawności realizacji poszczególnych czynności przy jej obsłudze wynikającej z wymagań normy (np.: stężenie roztworu solankowego i jego gęstość, korekcja pH roztworów gdy jest wymagana, czystość wody użyta do ich sporządzenia, odpowiednie rozpylanie solanki itp.). Wyniki kalibracji, które znacznie odbiegają od dopuszczalnych przyjętych kryteriów akceptacji sugerują, że komora pracuje niewłaściwie lub cały znormalizowany proces badawczy jest nieprawidłowo prowadzony. Otrzymane wyniki kalibracji nie umożliwią adiustacji urządzenia, ani nie dostarczają dokładnej informacji na temat przyczyny nieprawidłowego wyniku, ale są cennym źródłem informującym o jakości badań prowadzonych przez Instytut.

2.1.1. Kalibracja według PN-EN ISO 9227

Wymagania normy PN-EN ISO 9227 [2] dotyczące kalibracji komory dokładnie opisują przywołany w normie raport ISO/TC156/WG7 [18], utworzony przez specjalistyczną grupę techniczną odpowiedzialną za opracowywanie norm w dziedzinie korozji metali i stopów. Raport ten był podstawą do kolejnych aktualizacji wydań tej normy o odpowiednie

zapisy dotyczące sprawdzeń poprawności działania komór solnych, a stworzone założenia całej procedury kalibracji zostały opracowane na podstawie wyników badań 18 laboratoriów z 9 krajów. Przywołany raport definiuje, odpowiednią próbkę kontrolną, którą jest płytka stalowa i gatunku stali CR4 o dokładnym składzie wyspecyfikowanym w ISO 3574 [19], jak również opisuje dokładną metodologię przeprowadzania kalibracji komór solnych. Według wytycznych raportu [18] i normy [2], kalibrację należy prowadzić na minimum czterech, a optymalnie sześciu wymienionych płytkach stalowych lub czystych płytkach cynkowych. Wymiary płytek ($150 \times 70 \times 1$) mm dla stali oraz ($50 \times 100 \times 1$) mm dla płytek cynkowych rozmieszczonych równomiernie w całej objętości komory pod kątem $20 \pm 5^\circ$ w stosunku do pionu. Takie płytki należy wcześniej przygotować przez odtłuszczenie oraz oklejenie tylnej strony oraz krawędzi płytek dobrze przylegającą taśmą, aby tylko jedna strona próbki wzorcowej była poddana ekspozycji.

Czas prowadzenia badania w ustalonych warunkach wynosi 24 lub 48 godz., w zależności od wybranego rodzaju wariantu testu mgły solnej, ale bezpośrednio po wyjęciu próbek z komory solnej (jest to istotne, ponieważ korozja wciąż postępuje), dokonuje się czyszczenia próbek za pomocą kwasu solnego z inhibitorem w postaci heksametylo-tetraminy lub cytrynianu diamonu dla płytek stalowych, a dla próbek cynkowych stosuje się nasycony roztwór glicyny. Określony ubytek masy płytek referencyjnych spowodowanych korozją, zważony z dokładnością do 1 mg, przelicza się na ubytki masy w stosunku do powierzchni poddanej ekspozycji mgły solnej. Określone i dozwolone ubytki płytek wzorcowych stalowych i cynkowych przez normę PN-EN ISO 9227 [2] przedstawiono w tablicy 3, natomiast na rysunku 3 przedstawiono przykładowy wygląd płytek stalowych przed i po ekspozycji po procesie ich wytrawiania.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że o ile w warunkach naturalnych stal koroduje szybciej niż cynk (około 14–25 razy, w zależności od atmosfery), o tyle w warunkach badania NSS jedynie 1,4 razy, co świadczy o nierównomiernym przyspieszeniu korozji stali i cynku w warunkach występujących w komorach solnych [20].



Rys. 3. Płytki kalibracyjne stalowe CR4 przed i po badaniu (wytrawione) po czasie 48h [opracowanie własne]

2.1.2. Kalibracja według ASTM B117

Wymagania normy ASTM B117 [3] dotyczące kalibracji komory opisano w rozdziale X3 tejże normy (szczegółowe informacje zawiera raport z porównań międzylaboratoryjnych RR:G01-1003 [21]). Według zapisów tego załącznika, wymagane panele testowe powinny mieć wymiary ($76 \times 127 \times 0,8$) mm czyli ($3,0 \times 5,0 \times 0,0315$) cala i powinny być wykonane ze stali węglowej SAE 1008 (UNS G10080) walcowanej na zimno. Takie płytki należy wcześniej przygotować przez odtłuszczenie, ale nie ma konieczności oklejania dobrze przylegającą taśmą tylnej strony oraz krawędzi płytek tak, jak w przypadku kalibracji opisanej standardem PN-EN ISO 9227 [2]. Kalibrację należy przeprowadzić minimum dla 2 paneli testowych umieszczonych pod kątem 30° w stosunku do pionu, a w pobliżu płytek należy umieścić cylindry z lejami do pomiaru opadu solanki. Testowane panele można poddawać 3 różnym okresom badania, tzn. 48, 96 i 168 godzin. Po wyjęciu paneli należy opłukać je wodą i oczyścić przez wytrawianie w taki sam sposób jak opisany w metodologii według normy PN-EN ISO 9227 [2]. W badaniu określa się ubytek masy płytek referencyjnych spowodowanych korozją z dokładnością do 1 mg (nie ma również konieczności określania ubytku masy na powierzchni tak jak w PN-EN ISO 9227 [2]).

Opisana praktyka kalibracji została zwalidowana, a w przedmiotowej normie zamieszczono informację na temat powtarzalności, jak i odtwarzalności metody oraz ustalono kryteria akceptacji otrzymanych wyników w zależności od czasu trwania testu. Określone przez normę ASTM B117 [3], dozwolone ubytki płytek wzorcowych stalowych przedstawiono w tablicy 4, natomiast na rysunku 4 przedstawiono przykładowy wygląd płytek stalowych przed i po ekspozycji po procesie ich wytrawiania.

Kalibrację według PN-ISO 9227 [2] oraz ATSM B117 [3], można prowadzić równolegle, ponieważ

Tablica 3
Dozwolone ubytki płytek wzorcowych podczas kalibracji komory według PN-EN ISO 9227 [2]

Metoda badania	Czas badania [h]	Dopuszczalny ubytek masy cynkowej próbki referencyjnej [g/m^2]	Dopuszczalny ubytek masy stalowej próbki referencyjnej [g/m^2]
NSS	48	50 ± 25	70 ± 20
AASS	24	30 ± 15	40 ± 10
CASS	24	50 ± 20	55 ± 15

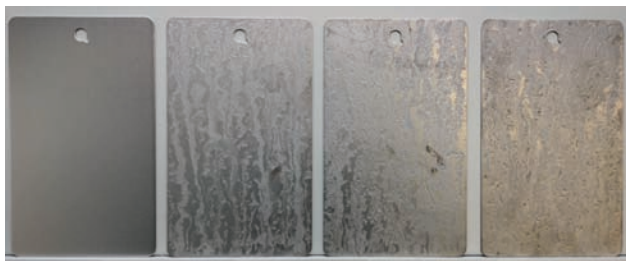
Tablica 4

Dozwolone ubytki masy płytek wzorcowych (określone granice powtarzalności i odtwarzalności) podczas kalibracji komory według ASTM B117 [3]

Metoda badania	Czas badania [h]	Średni ubytek masy próbek ¹ [g]	Średnie odchylenie standardowe powtarzalności S_r ¹ [g]	Średnie odchylenie standardowe odtwarzalności S_R ¹ [g]	Granica powtarzalności r^1 [g] (P = 95%)	Granica odtwarzalności R^1 [g] (P = 95%)
NSS	48	0,8174	0,0559	0,1094	0,1565	0,4352
	96	1,5054	0,0982	0,1655	0,2750	0,4633
	168	2,5968	0,2227	0,3510	0,6234	0,9828

¹ wartości średnie dla 3 rodzajów zestawów paneli UNS G10080 (oznaczenia QP1, AP, QP2) i 3 laboratoriów (dla wszystkich przedstawionych danych w normie).

wszystkie parametry procesów pracy komory solnej są takie same. Jednoczesna kalibracja na obydwu typach paneli testowych przyczynia się do dokładniejszego określenia prawidłowości pracy komory solnej.



Rys. 4. Płytki kalibracyjne stalowe gatunku SAE 1008 przed i po ekspozycji w komorze solnej (wytrawione) po czasach ekspozycji 48h, 96h i 168h (odpowiednio od lewej do prawej strony) [opracowanie własne]

3. Wyniki badań oraz ich interpretacja

Jak wspomniano na początku artykułu, niepewności pomiaru powinny obejmować cały proces badawczy, czyli niepewność złożoną tzn. w tym przypadku niepewność wynikającą z badania korozyjnego oraz niepewność wynikającą z oceny badanych próbek po badaniu korozyjnym. Sposób szacowania niepewności dla badań korozyjnych może znacząco różnić się w zależności od rodzaju badanego obiektu i sposobu oceny. W tym przypadku każde laboratorium powinno wprowadzić swoje własne procedury szacowania niepewności w zależności od stosowanych metod lub uogólnić je do podziału przynajmniej na ocenę ilościową (twarde dane liczbowe) i jakościową (wyniki nieraz mocno subiektywne). W tablicy 5 przedstawiono najważniejsze uwagi i sposób szacowania niepewności do wybranych przykładowych metod oznaczania odporności korozyjnej prowadzonych w Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji według przyjętej koncepcji NORDTEST TR 537 [7]. Ocena dotyczy zarówno badań jakościowych (metody wagowe), jak i jakościowo-ilościowych (powłoki malarskie / detale metalowe).

3.1. Szacowanie niepewności złożonej dla metod oceny ilościowej (metoda wagowa) dla badań prowadzonych w komorze solnej

Szacowanie niepewności odtwarzalności $u(R_w)$ metody badawczej oparto na podstawie wyników kalibracji komory solnej na płytkach wzorcowych traktowanych jako RM. Badania płytek kalibracyjnych opisanych w punktach 2.1.1 i 2.1.2 niniejszego artykułu realizowano w Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji IK zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 9227 [2] oraz ASTM B117 [3].

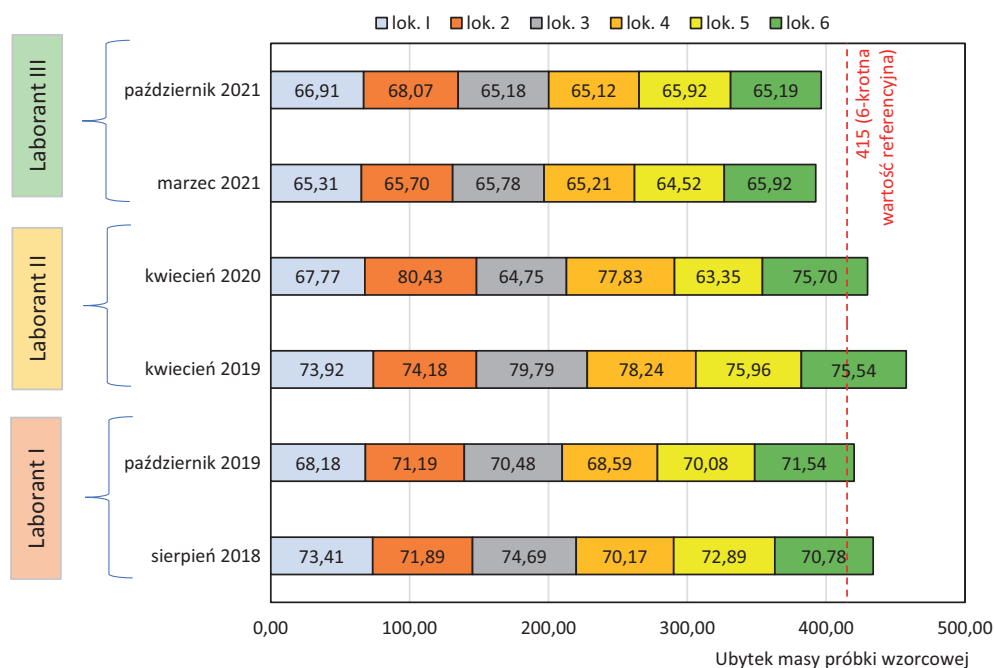
Analizę danych dla kalibracji na RM zgodnie z PN-EN ISO 9227 [2] oparto na karcie Shewarta dla pojedynczych pomiarów na podstawie arbitralnie podanych wartości normatywnych. Na podstawie [18], do oszacowania odtwarzalności dla metody NSS według PN-EN ISO 9227 [2] przyjęto, że wartością oczekiwaną jest $69,1 \text{ g/m}^2$, natomiast odchylenie standardowe populacji wynosi 10 g/m^2 . Niezbędne dane wykorzystywane do obliczeń zaprezentowano w tablicy 6. Dane zawierające wyniki badań z 3 lat, były wykonywane przez różnych badaczy. Na rysunku 5 zaprezentowano sumaryczną korozyjność 6 próbek kalibracyjnych określoną przez 3 laborantów w czasie od sierpnia 2018 do – października 2021 roku. Rysunek 6 prezentuje natomiast kartę kontrolną Shewarta wraz z opracowaną statystyką. Testy statystyczne na błąd grubość oraz na błąd systematyczny dla zebranych danych nie wykazały wartości istotnie odbiegających na przyjętym poziomie istotności równym 5%. Dodatkowo przeprowadzono test sprawdzający czy wprowadzone wyniki (próbka statystyczna $n = 36$) należy do populacji wyników o rozkładzie normalnym, aby móc przyjąć do oszacowania niepewności rozszerzonej odpowiednie współczynniki rozszerzenia. Zastosowana statystyka testu (konstrukcja tzw. wykresu normalności rozkładu prawdopodobieństwa) na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 5\%$, nie wykazała podstaw do odrzucenia hipotezy, że rozkład jest normalny [wartość krytyczna statystyki testu r_{kryt} (95%, 36): 0.9686, wartość eksperymentalna

Tablica 5
Schemat blokowy określania niepewności na podstawie kontroli wewnątrz laboratorium (w tym pośrednio metody) zgodnie z koncepcją NORDTEST TR 537 [7] dla prowadzonych badań korozyjnych

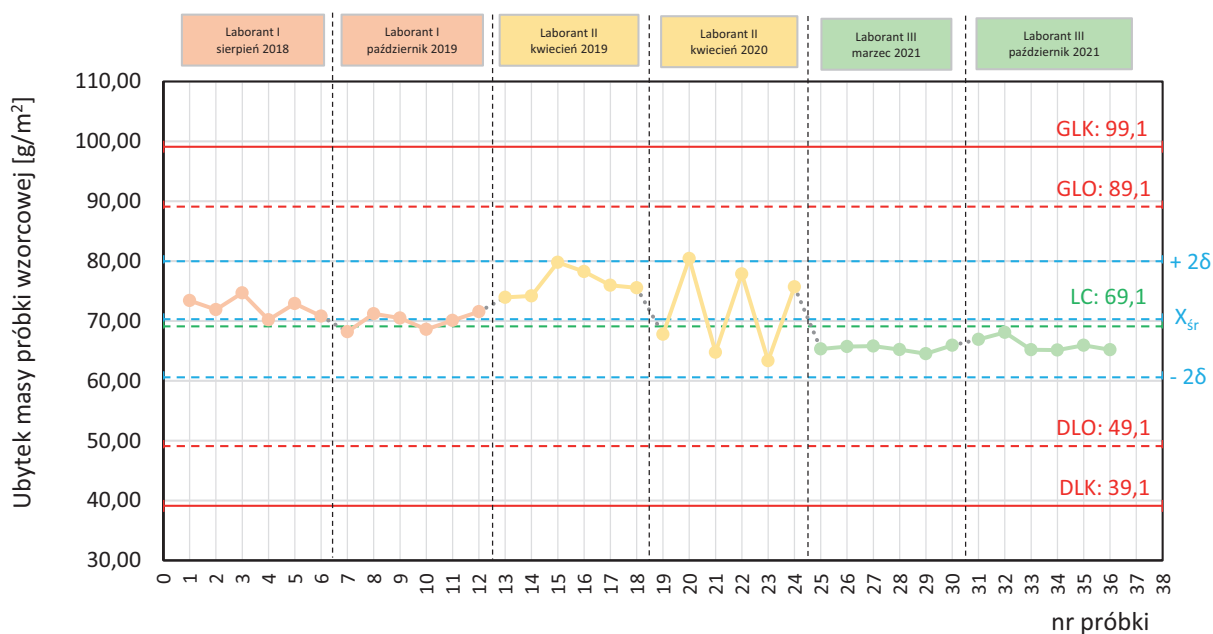
Krok	Działanie	Uwagi dla metody oznaczania korozyjności – w zależności od badanego obiektu i przyjętej metody oceny:
1	<p>Określić wartość mierzoną</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ubytek masy metalu pod wpływem działania korozyjnego soli (metoda grawimetryczna – ilościowa). 2. Ocena stanu jakości detali metalowych oraz organicznych powłok malarskich (metody wizualne – jakościowo-ilościowe): <ul style="list-style-type: none"> • powierzchniowa zajętość % korozją czerwoną/białą detali metalowych w stosunku do całej lub wydzielonej powierzchni badanego obiektu, • ocena jakościowa wad powłok organicznych takich jak spęcherzenie, zardzewienie, spękanie, złuszczenie.
2	<p>Określić ilościowo (względnie) odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną $u(R_w)$ A: próbkę kontrolną B: ewentualne kroki nie objęte próbką kontrolną</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Metoda grawimetryczna (metoda ilościowa): $u(R_w)$ określone na podstawie ubytku masy (g/m^2 lub g) pod wpływem środowiska korozyjnego dla płytek odniesienia (RM) wg ISO 9227 [2] i/lub ASTM B117 [3] – opisano w rozdziale 2.1.1 i 2.1.2 (przyjąć stały czas trawienia próbki usuwający produkty korozji w kwasie solnym przy kolejnych powtórzeniach – bardzo istotny parametr wpływający istotnie na wynik). Analiza pozyskania danych $u(R_w)$ może zostać oparta np. na podstawie danych naniesionych na karty kontrolne, np. Shewarta. Dane powinny pochodzić z dłuższego okresu i obejmować istotne czynniki wpływające na niepewność pomiaru (np. różne komory solne, różni laboranci, różne partie odczynników etc.). 2. Ocena wizualna – $u(R_w)$ określone na podstawie: <ul style="list-style-type: none"> • W przypadku oceny powierzchniowej zajętości korozją czerwoną/białą detali metalowych, możliwe posłużenie się określoną niepewnością $u(R_w)$ pochodząca z danych dla metody grawimetrycznej dla RM (zbliżony materiał – metal). Konieczne jest również uwzględnienie niepewności wynikającej z oceny eksperymentatora ze względu na bardzo subiektywny charakter oceny. • Dla oceny jakościowo-ilościowej wad powłok organicznych takich jak spęcherzenie, zardzewienie, spękanie czy złuszczenie jest możliwe wykorzystanie danych pochodzących z licznie prowadzonych badań w codziennej pracy laboratorium (ocena wpływu zmienności wyniku na skutek badania korozyjnego obejmująca również pośrednio niejednorodność wykonania próbek do badań). Konieczne jest również uwzględnienie niepewności wynikającej z oceny eksperymentatora, ze względu na bardzo subiektywny charakter oceny. <p>A: $u(R_w) = \frac{s}{ \bar{x} } \cdot 100 [\%]$ (inaczej współczynnik zmienności), s – odchylenie standardowe próby, \bar{x} – średnia próby, B: Analiza próbki kontrolnej obejmuje wszystkie etapy (kroki) procesu analitycznego po pobraniu próbki (ten etap może zostać pominięty).</p> <p>Względna niepewność standardowa metody dla metalowych próbek wzorcowych określona według PN-EN ISO 9227 [2] wynosi: 14,5% (szacowane na podstawie danych z [18]) natomiast dla ASTM B117 [3] wynosi: 12,7%. Dane dotyczą średnich współczynników zmienności dla realizowanych porównań międzylaboratoryjnych w celu wyznaczenia odpowiednich kryteriów kalibracji w normach przedmiotowych (na podstawie odchylenia standardowego odtwarzalności i średniej odtwarzalności).</p> <p>Uwaga: do szacowania zmienności wewnątrzlaboratoryjnej, najlepiej stosować średnie kwadratowe, które są mniej wrażliwe na wartości odstające niż średnia arytmetyczna i pomijają znaczenie znaku otrzymanego wyniku.</p>

Krok	Działanie	Uwagi dla metody oznaczania korozyjności – w zależności od badanego obiektu i przyjętej metody oceny:
3	Określić liczbę testów (względnie) i metody, u(bias) laboratoryjnie i metody, u(bias) laboratoryjnie	<p>Niepewność złożona biasu u(bias) szacowana jest na podstawie wzoru:</p> $u(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2}$ <p>gdzie:</p> $\text{RMS}_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum (\text{bias}_i)^2}{n_{\text{RM}}}} \quad (\text{bias laboratoryjny/metody})$ <p>bias_i określony jest jako różnica wyrażona w % w stosunku do wartości nominalnej/certyfikowanej, n_{RM} – liczba wykorzystywanych materiałów odniesienia do szacowania biasu,</p> <p>u(Cref) = $\frac{S_k}{\sqrt{n_{\text{lab}}}}$ (niepewność wartości nominalnej stosowanego RM),</p> <p>u(Cref) – szacowane w tym przypadku na podstawie danych określonych w normatywach (odtworzalność międzylaboratoryjna S_k wyrażona jako wartość względna i liczba laboratoryjnych, która określała przyjętą wartość odniesienia).</p> <p>1. Metoda grawimetryczna: bias określić względem przyjętych wartości nominalnych RM tzn. 69,1 g/ na podstawie [18] dla metody wg PN-EN ISO 9227 [2] a w przypadku ASTM B117 [3], do szacowania można przyjąć wartości średnie dla danego czasu ekspozycji zestawione m.in. w tabelicy 4.</p> <p>2. Ocena wizualna: poprawne oszacowanie biasu w tym przypadku jest mało prawdopodobne i może zostać pominięte (brak materiału odniesienia). Na podstawie dokonanych analiz i wieloletnich obserwacji założono, że niepewność wynikająca z samej oceny eksperymentatora przewyższa niepewność różnicy wad jakie powstają na skutek badania korozyjnego (zwykle bardzo duża powtarzalność i odtwarzalność). Możliwe jest też wprowadzenie własnych stabilnych materiałów referencyjnych wykazujących istotne wady powierzchni i okresowej kalibracji tak jak w przypadku stałowych płytek odniesienia.</p>
4	Przekształcić składniki na niepewność standardową	<p>Przy korzystaniu z danych ze świadectw wzorcowania lub innych dokumentów odniesienia, wyznaczone przedziały ufności można przekształcić na niepewność standardową. W przyjętym modelu postępowania składniki niepewności standardowej to:</p> $u_1 = u(R_w),$ $u_2 = u(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2},$ $u_3 = u(\text{opb}) \quad (\text{niepewność oceny po badaniu korozyjnym}),$ $u_n \quad (\text{inne istotne czynniki wpływające na końcową niepewność pomiaru}).$
5	Obliczyć złożoną niepewność standardową, u _C	$u_C = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2},$
6	Obliczyć niepewność rozszerzoną, U	<p>U = k · u_C.</p> <p>W tym przypadku można dokonać odpowiednich testów statystycznych sprawdzających, jaki rozkład przyjmują nasze dane empiryczne, aby móc przyjąć odpowiedni współczynnik rozszerzenia. W celu ułatwienia, w niniejszym artykule założono na przyjętym poziomie ufności 1 – α = 95%, że współczynnik rozszerzenia jest równy k = 1,96 co odpowiada rozkładowi normalnemu.</p>

[Opracowanie własne].



Rys. 5. Zestawienie sumarycznej korozyjności (6 próbek kalibracyjnych), określonej przez trzech laborantów na odcinku czasu sierpień 2018 – październik 2021, zgodnie z wymaganiami PN-EN ISO 9227 [2] [opracowanie własne]



Analiza statystyczna serii		Parametry statystyczne serii
Test na błąd grubo (Grubbsa): (P = 95%) brak wyników odstających $T_{\text{eksp}}: 2.09$ $T_{\text{kryt}}(95\%, 36): 2.99$	Test na błąd systematyczny (t-Studenta, dwustronny): (P = 95%) wartość średnia serii nie różni się istotnie od wartości oczekiwanej $t_{\text{eksp}}: 1.46$ $t_{\text{kryt}}(95\%, 35): 2.03$ P: 84.78%	<ul style="list-style-type: none"> •max: 80.43 •min: 63.35 •średnia: 70.28 •odch. std.: 4.85 •wsp. zmien.: 6.90%

Rys. 6. Karta kontrolna Shewarta wraz z statystyką, utworzona dla pojedynczych pomiarów na podstawie arbitralnie podanych wartości normatywnych dla wyników kalibracji zgodnych z PN-EN ISO 9227 [2]; [opracowanie własne]

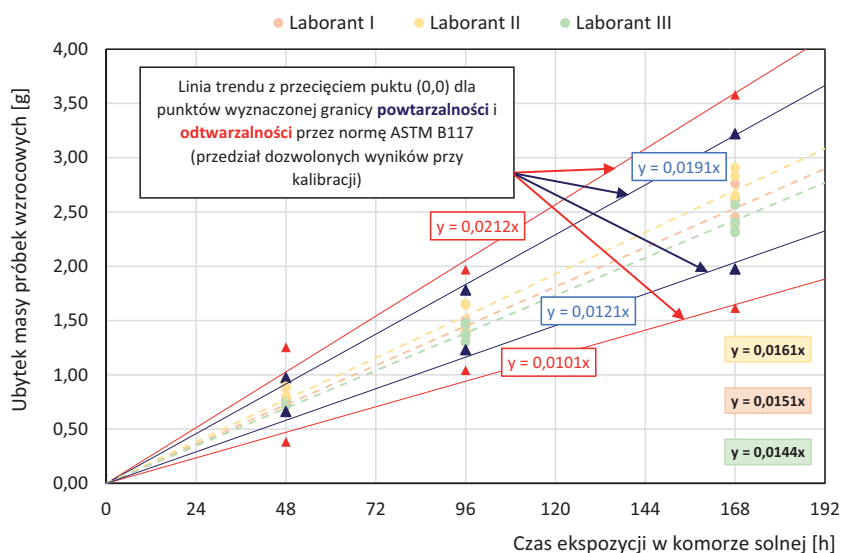
statystyki testu (współczynnik korelacji wykresu normalności) $r_{\text{eksp}}: 0.9692$].

W przypadku danych kalibracyjnych zgodnych z ASTM B117 [3] analizę oparto na podstawie wykresu ubytku masy płytek wzorcowych w funkcji czasu, z wyznaczeniem odpowiednich linii trendu z wymuszeniem przecięcia w początku układu współrzędnych. Zebrane dane zestawiono w tablicy 7 (dane zawierają wyniki badań z 3 lat, analizy były wykonywane przez różnych badaczy), natomiast graficzną prezentację wyników przedstawiono na rysunku 7. Również w tym przypadku przeprowadzono test sprawdzający, czy wprowadzone wyniki należą do populacji

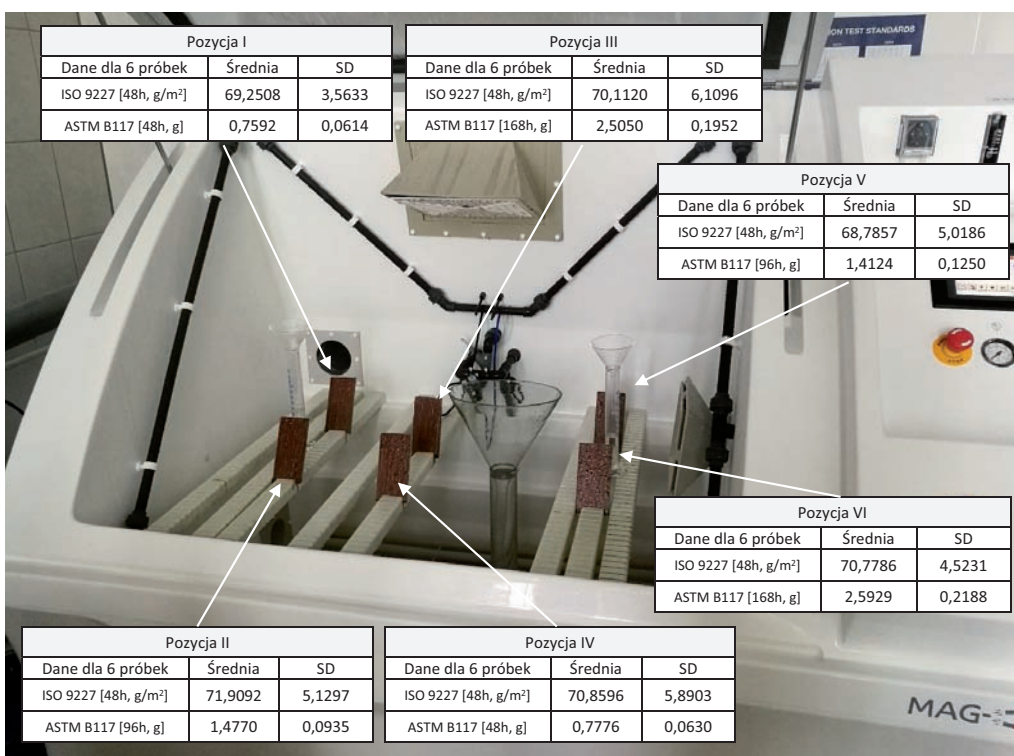
wyników o rozkładzie normalnym, aby do oszacowania niepewności rozszerzonej móc przyjąć odpowiednie współczynniki rozszerzenia. Zastosowana statystyka testu (konstrukcja tzw. wykresu normalności rozkładu prawdopodobieństwa) na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 5\%$, nie wykazała podstaw do odrzucenia hipotezy, że rozkład jest normalny [wartość krytyczna statystyki testu $r_{\text{kryt}}(95\%, 12): 0.9267$, wartość eksperymentalna statystyki testu dla 48h: $r_{\text{eksp}}: 0.9771$ (przy odrzuceniu dwóch wartości odstających), 96h: $r_{\text{eksp}}: 0.9437$, 168h: $r_{\text{eksp}}: 0.9636$].

Na rysunku 8 zaprezentowano rozmieszczenie próbek w komorze solnej Ascott Premium CC1000iP wraz

Rys. 7. Graficzna prezentacja wyników kalibracji komory solnej wykonanej przez 3 laborantów na odcinku czasu sierpień 2018 – październik 2021 zgodnej z wymaganiami ASTM B117 [3] [opracowanie własne]



Rys. 8. Rozmieszczenie próbek w komorze solnej Ascott Premium CC1000iP wraz z zestawieniem średnich wyników i odchyłeń standardowych dla testowanego materiału wzorcowego (RM) zgodnie z danymi zestawionymi w tablicy 6 i 7 [opracowanie własne]



z zestawieniem średnich wyników i odchyień standardowych dla testowanego materiału wzorcowego (RM) zgodnie z danymi zestawionymi w tablicach 6 i 7. Analiza takich danych, pozwala dodatkowo stwierdzić, czy jest stabilny i równomierny rozkład korozyjności komory w całej jej przestrzeni roboczej. W tablicy 8 zaprezentowano zbiorcze zestawienie oszacowanej niepewności złożonej dla metod oceny ilościowej (metoda wagowa) badań prowadzonych w komorze solnej według koncepcji szacowania niepewności dla badań środowiskowych NORDTEST TR 537 [7].

Analiza karty kontrolnej Shewarta zaprezentowanej na rysunku 6 i wykresu przedstawionym na rysunku 7,

na którym wykreślono zebrane dane kalibracyjne wraz z wyznaczonymi granicami powtarzalności i odtwarzalności, umożliwia w bardzo łatwy sposób wysunąć wnioski na temat poprawności i jakości prowadzenia badań w posiadanej komorze solnej, również w pośrednim przełożeniu na codzienne prowadzone badania laboratoryjne. Wszystkie wyniki zawierają się w przyjętych kryteriach normatywnych i są w ich środkowych zakresach, co świadczy o precyzyjnym i odtwarzalnym procesie badawczym. Po szczegółowej analizie wszystkich zebranych danych stwierdzono, że laborant I otrzymał wyniki najbliższe oczekiwany, wyznaczonym przez normę PN-EN ISO 9227 [2] oraz ASTM B117 [3].

Tablica 6

Wyniki kalibracji komory solnej określone przez 3 laborantów na odcinku czasu sierpień 2018 – październik 2021 zgodnie z wymaganiami PN-EN ISO 9227 [2], służące do wyznaczenia odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

Data kalibracji	08.2018	10.2019	04.2019	04.2020	03.2021	10.2021	Średnia	Odchylenie standardowe
Analitik	I		II		III			
Ubytek masy [g/m²] w zależności od umiejscowienia próbki zgodnie z rys. 8								
Pozycja I	73,41	68,18	73,92	67,77	65,31	66,91	69,25	3,56
Pozycja II	71,89	71,19	74,18	80,43	65,70	68,07	71,91	5,13
Pozycja III	74,69	70,48	79,79	64,75	65,78	65,18	70,11	6,11
Pozycja IV	70,17	68,59	78,24	77,83	65,21	65,12	70,86	5,89
Pozycja V	72,89	70,08	75,96	63,35	64,52	65,92	68,79	5,02
Pozycja VI	70,78	71,54	75,54	75,70	65,92	65,19	70,78	4,52
Średnia	72,30	70,01	76,27	71,64	65,41	66,07		
Odchylenie standardowe	1,69	1,37	2,31	7,26	0,51	1,20		-

[Opracowanie własne].

Tablica 7

Wyniki kalibracji komory solnej określone przez 3 laborantów na odcinku czasu sierpień 2018 – październik 2021 zgodnie z wymaganiami ASTM B117 [3], służące do wyznaczenia odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej

Data kalibracji	08.2018	10.2019	04.2019	04.2020	03.2021	10.2021	Średnia	Odchylenie standardowe
Analitik	I		II		III			
Ubytek masy [g] w zależności od czasu ekspozycji na neutralną mgłą solną								
48h	0,7603	0,7426	0,8777	0,7039	0,7484	0,7225	0,7592	0,0614
	0,7652	0,7505	0,8920	0,8034	0,7189	0,7357	0,7776	0,0630
96h	1,3933	1,5053	1,3863	1,6425	1,4602	1,4746	1,4770	0,0935
	1,3628	1,3603	1,4238	1,6548	1,3009	1,3718	1,4124	0,1250
168h	2,3842	2,4515	2,6476	2,8300	2,4038	2,3128	2,5050	0,1952
	2,6091	2,7591	2,9079	2,3893	2,5634	2,3285	2,5929	0,2188
Średnia	48h	0,7547		0,8193		0,7314		
	96h	1,4054		1,5269		1,4019		
	168h	2,5510		2,6937		2,4021		
Odchylenie standardowe	48h	0,0101		0,0801		0,0862		
	96h	0,0683		0,0632		0,1416		
	168h	0,1677		0,1923		0,2304		

[Opracowanie własne].

Tablica 8

Oszacowana niepewność badań korozyjnych dla oceny ilościowej (metoda wagowa) zgodna z koncepcją NORDTEST TR 537 [7]

L.p.	1	2	3
1	Norma →	PN-EN ISO 9227	ASTM B-117
2	Względna odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna $u(R_W)$	$u(R_W) = 6,9\%$	$u(R_W) = 8,1\%$ (dla wszystkich zebranych wyników, na całym odcinku czasowym 48h, 96h i 168h)
3	Względny bias laboratorium (w tym pośrednio metody)	$RMS_{bias_RM1} = 7,1\%$	$RMS_{bias_RM2} = 8,4\%$
4	Składniki niepewności standardowej	$u(R_W) = 6,9\%$ $u(Cref_RM1) = 3,3\%$ (policzone dla danych z publikacji [18]) ¹ $RMS_{bias_RM1} = 7,1\%$ $u(bias_RM1) = 7,9\%$	$u(R_W) = 8,1\%$ $u(Cref_RM2) = 4,2\%$ (policzone dla danych z Tablicy 4) ¹ $RMS_{bias_RM2} = 8,4\%$ $u(bias_RM2) = 9,4\%$
5	Złożona niepewność standardowa	$u_C = 10,5\%$	$u_C = 12,4\%$
6	Niepewność rozszerzona	$P = 95\%$ i $k = 1,96$ (rozkład normalny) $U = 20,6\%$	$P = 95\%$ i $k = 1,96$ (rozkład normalny) $U = 24,3\%$
Średnia niepewność rozszerzona wyznaczona z dwóch różnych RM: 22,5% ~ 23%			

¹ dla PN-EN ISO 9227 [2] przyjęto $s = 10 \text{ g/m}^2$ przy średniej $x = 69,1 \text{ g/m}^2$ i liczbie pomiarów/laboratoriów $n = 19$, natomiast dla ASTM B117 [3] przyjęto dane z tablicy 4 (średnia względna dla 3 czasów 48h, 96h, 168h i dla danych dotyczących odtwarzalności metody) przy założeniu średniej liczebności próby $n = 9$.
[Opracowanie własne].

Laborant III otrzymał wyniki o wartościach delikatnie zaniżonych w stosunku do oczekiwanej wartości średniej. W przypadku laboranta II, dla wyniku kalibracji z kwietnia 2020 r. widoczna jest istotnie odbiegająca zmienność (rozproszenie danych) w stosunku do pozostałej puli zebranych danych (odchylenie standardowe dla RM ze stali CR4 wyniosło $7,26 \text{ g/m}^2$; dla testu Cochran: $C_{kryt}(95\%, 5, 6): 0,44$, $C_{eksp}: 0,82$), mimo że wyniki samej kalibracji w postaci ubytku masy próbek są poprawne i zawierają się w dozwolonych przedziałach wyznaczonych normą. Również zawyżone wyniki średnie ubytku masy próbek, a także zwiększone odchylenia standardowe są obserwowane przez tego laboranta podczas kalibracji prowadzonej na próbach zgodnych z normą ASTM B117 [3] (tabl. 7). Tak otrzymane dane świadczą o innym sposobie pracy tego laboranta, aniżeli niepoprawnej pracy samej komory. Po dogłębnej analizie okazało się, że różnice w zmienności wynikały z innego sposobu trawienia próbek. Ten przykład pokazuje, jak dobrym narzędziem kontroli pracy wewnątrz laboratorium są np. karty Shewarta. Idealne odwzorowanie równania prostej wyznaczone na podstawie danych z normy amerykańskiej i tablicy 4 odpowiada równaniu $y = 0,0156x$ (uzyskano średnią zgodność na poziomie 97%, 97%, 92% odpowiednio na laboranta I, II i III).

Określona korozyjność komory w całym jej wnętrzu roboczym, dla próbek kontrolnych (rys. 8) nie wykazuje wartości istotnie odbiegających od siebie. Przeprowadzony test Cochran na zgodność

wariancji wielu serii na podstawie danych zawartych w tablicy 6 ($C_{kryt}(95\%, 5, 6): 0,44$; $C_{eksp}: 0,24$) wykazał, że wariancje są sobie równe. Danych z tablicy 7 nie poddawano analizie na zgodność wariancji, ze względu na niską liczbę wyników dla tego samego poziomu (czasu kalibracji) ubytku masy próbki (widoczna tendencja zwiększania odchylenia standardowego w funkcji czasu trwania kalibracji).

3.2. Szacowanie niepewności metody oceny wizualnej dla badań prowadzonych w komorze solnej

W przypadku badań korozyjnych dla oceny powłok i/lub systemów malarskich zabezpieczających metal na badanych obiektach i/lub panelach testowych według serii norm PN-EN ISO 4628 część II, III, IV i V [13, 14, 15, 16], wyznaczenie odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej $u(R_W)$ jest znacząco utrudnione ze względu na brak znormalizowanego dostępnego ogólnego materiału odniesienia. W tym przypadku możliwe jest stworzenie własnych materiałów odniesienia i przebadanie ich na ustalonym, odpowiednio długim odcinku czasu, z uwzględnieniem wszystkich istotnych zmienności dla metody badania korozyjnego wymienionego w artykule. Na potrzeby tego artykułu względna odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna $u(R_W)$ dla badań korozyjnych powłok malarskich została oszacowana na podstawie przeglądu danych zebranych podczas kilkunastu lat.

Dotyczyły one powtarzalności i odtwarzalności badań prowadzonych dla zleceniodawców w Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa. Badania kontrolne tych samych wyrobów, prowadzone średnio co 3 lata (zwyczajowo badano co najmniej 3 próbki danego systemu/powłoki), wykazały średnią zmienność powtarzalności i odtwarzalności na poziomie $\pm 0,5$ jednostki oceny zarówno ilości, jak i rozmiaru wady ocenianych według wymienionych serii norm PN-EN ISO 4628. Oszacowanie biasu metody lub laboratorium dla tego typu badanych próbek/obiektów nie jest możliwe ze względu na brak wartości certyfikowanej

(odniesienia). Jednakże na podstawie wieloletniej obserwacji zmienności wyników dla badanych próbek/obiektów zabezpieczonych powłoką lub systemem malarskim stwierdzono, że niepewność oceny eksperymentatora określana po badaniu znacząco przewyższa niepewność spowodowaną biasem metody/laboratorium (zwykle wyniki są wysoce powtarzalne) i może zostać pominięta w tym przypadku. Oszacowaną niepewność rozszerzoną badań korozyjnych prowadzonych dla powłok i/lub systemów malarskich zabezpieczających metal na badanych obiektach i/lub panelach testowych zgodnie z koncepcją NORDTEST TR 537 [7] przedstawiono w tabelicy 9.

Tabela 9

Oszacowana niepewność badań korozyjnych dla oceny jakościowo-ilościowej zgodna z koncepcją NORDTEST TR 537 [7]

L.p.	1	2	3
1	Norma →	PN-EN ISO 4628-2 [13] – spęcherzenie PN-EN ISO 4628-3 [14] – zardzewienie PN-EN ISO 4628-4 [15] – spękanie PN-EN ISO 4628-5 [16] – złuszczenie	PN-EN ISO 10289 [11] Zajęcie korozją czerwoną / białą A [%]
2	Względna odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna $u(R_w)$	$u(R_w) = 8,3\%$ (0,5 jednostki oceny zarówno ilości, jak i rozmiaru wady dla wszystkich ocenianych metod)	$u(R_w) = 7,5\%$ – średnia kwadratowa dla metod PN-EN ISO 9227 oraz ASTM B117 pozyskanych z Tabelicy 8
3	Względny bias laboratorium (w tym pośrednio metody)	nie oszacowano (brak wiarygodnego materiału odniesienia)	$u(\text{bias}) = 8,7\%$ – średnia kwadratowa dla metod PN-EN ISO 9227 oraz ASTM B117 pozyskanych z Tabelicy 8
4	Składniki niepewności standardowej	$u(R_w) = 8,3\%$ $u(\text{opb})_{\text{PN-EN ISO 4628-2}} = 6,6\%$ (I) i $7,5\%$ (R) $u(\text{opb})_{\text{PN-EN ISO 4628-3}} = 8,5\%$ (I) i $5,6\%$ (R) $u(\text{opb})_{\text{PN-EN ISO 4628-4}} = 6,6\%$ (I) i $9,3\%$ (R) $u(\text{opb})_{\text{PN-EN ISO 4628-5}} = 8,2\%$ (I) i $5,0\%$ (R) Zbliżone wartości niepewności wynikające z oceny – do dalszych obliczeń przyjęto średnią kwadratową tzn. $7,5\%$ (I) oraz $7,1\%$ (R). Legenda: $u(\text{opb})$ – niepewność oceny po badaniu; I – intensywność, R – rozmiar	$u(R_w) = 7,5\%$ $u(\text{bias}) = 8,7\%$ $u(\text{opb})_{\text{KC}} = 4\%$ (niepewność oceny po badaniu, korozja czerwona) $u(\text{opb})_{\text{KB}} = 8\%$ (niepewność oceny po badaniu, korozja biała)
5	Złożona niepewność standardowa u_c	$u_c(I) = \sqrt{u(R_w)^2 + u(\text{opb})^2}$ $u_c(I) = 11,2\%$ $u_c(R) = \sqrt{u(R_w)^2 + u(\text{opb})^2}$ $u_c(R) = 10,9\%$	$u_c(KC) = \sqrt{u(R_w)^2 + u(\text{bias})^2 + u(\text{opb})_{\text{KC}}^2}$ $u_c(KC) = 12,2\%$ $u_c(KB) = \sqrt{u(R_w)^2 + u(\text{bias})^2 + u(\text{opb})_{\text{KB}}^2}$ $u_c(KB) = 14,0\%$
6	Niepewność rozszerzona U	$P = 95\%$ i $k = 1,96$ $U(I) = 22,0\%$ $U(R) = 21,4\%$ W przeliczeniu na stosowaną 6-stopniową skalę oceny: $U(I) = 22,0\% \cdot 6 \sim \pm 1,3$ (intensywność) $U(R) = 21,4\% \cdot 6 \sim \pm 1,3$ (rozmiar) Normy zalecają zaokrąglanie wyników do połówek, dlatego niepewność rozszerzona oceny po badaniu korozyjnym wynosi: $\pm 1,5$ stopnia oceny dla intensywności i rozmiaru wady wg serii norm PN-EN ISO 4628 część II, III, IV i V.	$P = 95\%$ i $k = 1,96$ $U(KC) = 23,9\% \sim 24\%$ (korozja czerwona) $U(KB) = 27,5\% \sim 28\%$ (korozja biała)

Opracowanie własne na podstawie [7].

W badaniach korozyjnych detali metalowych (ocena korozji czerwonej/białej) w celu wyznaczenia odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej $u(R_w)$ możliwe jest posiłkowanie się przybliżonymi danymi dla metody grawimetrycznej, ze względu na podobny charakter badanego obiektu, tzn. detalu wykonanego z metalu. W tym przypadku należy jednak mieć świadomość, że kształt badanego obiektu może istotnie wpływać na ostateczny wynik, a tym samym na niepewność metody (wyznaczona w tym miejscu względna odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna dotyczyła prostokątnych płaskich paneli badawczych). Również w przypadku ocynkowanych próbek/obiektów niepewność może osiągać znacznie większe wartości niepewności (niedoszacowanie), a wniosek ten został wyciągnięty na podstawie danych zawartych w publikacji [18], w której również były badane próbki ocynkowane (Laboratorium IK nie prowadzi kalibracji komór na tego typu próbkach). Do oszacowania całkowitej niepewności badania korozyjnego dla detali/próbek metalowych (ogólnie, nie różniąc na rodzaj metalu) wykorzystano dane uzyskane z kalibracji prowadzonej na standardowych stalowych płytkach odniesienia (materiał RM) wymaganych normami branżowymi, a obliczenia zaprezentowano również w tablicy 9.

Niepewność rozszerzona badań korozyjnych wraz z oceną po badaniu powłok i/lub systemów malarskich zabezpieczających detal/próbkę metalową została oszacowana na przyjętym poziomie istotności równym $\alpha = 5\%$ z przyjętym współczynnikiem rozszerzenia równym $k = 1,96$ (założeniem był rozkład normalny), aby zbytnio nie komplikować obliczeń. Prawdopodobnie występuje tu rozkład mieszany w postaci normalny (badanie w komorze na podstawie danych z odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnych i na podstawie RM) i dodatkowo prostokątny (ocena wizualna po badaniu). W tym przypadku, w celu dokładnego oszacowania współczynnika można posłużyć się metodą analityczną opartą na splocie rozkładów wielkości wejściowych, a schemat obliczenia przeprowadzić zgodnie z publikacją [22] (proponowana metoda nie wymaga obliczeń numerycznych).

Obliczenia niepewności, wynikające z metody oceny wad po badaniach w komorze solnej zgodnie z serią norm PN-EN ISO 4628 (powłoki lakierowe [13, 14, 15, 16]) oraz PN-EN ISO 10289 [11] (detale metalowe), oparto na oszacowaniu odchylenia standardowego prowadzonych wyników doświadczalnych. W tym celu przygotowano po 15 zdjęć dla każdego rodzaju ocenianej wady i przydzielono do oceny wybranym osobom zgodnie z opisem zawartym w wymienionych normach (wytypowano 3 osoby z doświadczeniem, pracujące na co dzień w laboratorium i 3 osoby, które nie miały nigdy styczności z taką oceną i badaniami). Zdecydowano się na taki krok oszacowania

niepewności oceny, ponieważ Laboratorium IK nie dysponowało tak dużą liczbą próbek z wadami do oceny, szczególnie gdy w praktyce laboratoryjnej zwyczajowo badano wady dotyczące spęcherzenia. Do szacowania niepewności rozszerzonej metody wykorzystano wyniki badań osób wykwalifikowanych, dokonujących oceny badanych elementów na co dzień w Laboratorium. Zebrane dane eksperymentalne wraz z oszacowaną statystyką wykorzystywaną w dalszych obliczeniach zestawiono w tablicy 10.

Przeprowadzony i opisany eksperyment miał na celu sprawdzenie, czy doświadczenie dotyczące oceny próbek wpływa istotnie na sposób oceny badanych próbek. Do oceny tej hipotezy zastosowano test porównania wartości dwóch serii parami (par średnich wyników osób doświadczonych i osób niedoświadczonych, dokonujących oceny pierwszy raz w życiu. Otrzymane wyniki zawarto w tablicy 11.

Hipotezy testu porównania wartości dwóch serii parami zakładają: $H_0: \mu_d = 0$, $H_a: \mu_d \neq 0$ (wariant dwustronny), $H_a: \mu_d > 0$ lub $\mu_d < 0$ (wariant jednostronny). Taki test można stosować przy porównywaniu dwóch metod lub badań analityków, dysponując wieloma próbkami chemicznymi, różniących się np. ilością substancji oznaczanej, czy jak w tym przypadku intensywnością i rozmiarem wady powłoki malarskiej, co odzwierciedla wzór:

$$t_{\text{eksp}} = \frac{|\bar{x}_d|}{s_d} \sqrt{n},$$

gdzie:

- \bar{x}_d – wartość średnia zbioru różnic w ramach poszczególnych par,
- s_d – odchylenie standardowe zbioru różnic w ramach poszczególnych par,
- n – liczba pomiarów parami.

Hipotezą zerową tego testu jest założenie, że wartość średnia serii składającej się z różnic rozpatrywanych par (wziętej z populacji wyników o wartości prawdziwej μ_d) jest równa zero, co potwierdza tezę, że ocena dokonana przez osoby wykwalifikowane i niewykwalifikowane nie różni się istotnie. Hipoteza zerowa jest odrzucona, gdy krytyczna wartość parametru t , t_{kryt} , pochodząca z rozkładu Studenta dla odpowiedniej liczby stopni swobody ($n_d - 1$, n_d – liczność serii różnic par wyników) i zadanego poziomu ufności, jest mniejsza od wartości t_{eksp} obliczonej dla serii różnic rozpatrywanych par wyników.

W przypadku metod PN-EN ISO 4628-2 [13] (spęcherzenie), PN-EN ISO 4628-3 [14] (zardzewienie), PN-EN ISO 4628-4 [15] (spękanie), PN-EN ISO 4628-5 [16] (złuszczenie) oceny dokonuje się na podstawie 6-stopniowej skali (norma dopuszcza ocenę połówkową). Niepewność względna otrzymanych

Tablica 10

Zestawienie danych statystycznych uzyskanych wyników oceny osób doświadczonych i niedoświadczonych dla metod oceny spęcherzenia, zardzewienia, spękania i złuszczenia systemów malarskich oraz korozji białej i czerwonej detali metalowych

Metoda oceny ↓ / nr laboranta →	Ocena osób wykwalifikowanych (z doświadczeniem)			Ocena osób niewykwalifikowanych (bez żadnego doświadczenia)			Średnie względne zbiorcze od- chylenie standardowe [%] ² (a: osoby wykwalifikowane, b: osoby niewykwalifikowane c: wszystkie osoby)
	1	2	3	4	5	6	
PN-EN ISO 4628-2 ¹ [13]	3,2 / 3,3	3,3 / 3,7	3,3 / 3,6	3,1 / 3,4	2,8 / 3,7	3,6 / 3,1	a: 6,6 / 7,5 b: 10,2 / 9,7 c: 8,0 / 8,2
Statystyka ³ :	Średnia: 3,4 / 3,7 Odchylenie standardowe: 0,4 / 0,4			Średnia: 3,3 / 3,6 Odchylenie standardowe: 0,6 / 0,6			
PN-EN ISO 4628-3 ¹ [14]	3,9 / 4,5	3,7 / 4,5	3,5 / 4,6	3,5 / 4,3	4,5 / 4,3	3,2 / 3,1	a: 8,6 / 5,6 b: 13,4 / 14,5 c: 10,5 / 11,7
Statystyka ³ :	Średnia: 3,8 / 4,6 Odchylenie standardowe: 0,5 / 0,3			Średnia: 3,8 / 4,0 Odchylenie standardowe: 0,8 / 0,9			
PN-EN ISO 4628-4 ¹ [15]	4,5 / 4,0	4,3 / 3,8	4,1 / 3,9	3,5 / 3,1	3,9 / 4,1	3,8 / 3,4	a: 6,6 / 9,3 b: 9,3 / 15,1 c: 10,1 / 11,4
Statystyka ³ :	Średnia: 4,4 / 4,0 Odchylenie standardowe: 0,4 / 0,6			Średnia: 3,9 / 3,6 Odchylenie standardowe: 0,6 / 0,8			
PN-EN ISO 4628-5 ¹ [16]	4,7 / 4,5	4,5 / 4,4	4,2 / 4,5	3,5 / 4,5	3,8 / 4,4	3,8 / 3,4	a: 8,2 / 5,0 b: 14,1 / 12,9 c: 13,5 / 10,1
Statystyka ³ :	Średnia: 4,5 / 4,4 Odchylenie standardowe: 0,5 / 0,3			Średnia: 3,8 / 4,1 Odchylenie standardowe: 0,8 / 0,8			
PN-EN ISO 10289 [11] korozja czerwona / biała [A%]	20 / 29	17 / 25	19 / 23	27 / 43	28 / 56	34 / 35	a: 4 / 8 b: 13 / 16 c: 13 / 17
R _p (wskaźnik ochro- ny) ⁴	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 1	2 / 1	1 / 1	
Statystyka ³ :	Średnia: 29 / 32 Odchylenie standardowe: 4 / 8			Średnia: 41 / 52 Odchylenie standardowe: 13 / 16			

¹ Ocena była dokonywana zgodnie z normami przedmiotowymi, gdzie pierwsza wartość dotyczy ilości wady, natomiast druga jej wielkości (skala o rozpiętości 6-stopniowej w zakresie oceny 0÷5). Przykładowo 3,9 / 4,5 według PN-EN ISO 4628-2 dla oceny spęcherzenia oznacza wadę w postaci specherzenia w ilości 4 i wielkości wady 5 w stosunku do całej ocenianej powierzchni.

² Obliczone na podstawie średniej kwadratowej (pierwiastek sumy kwadratów podzielony przez liczbę pomiarów) wyników średnich i średnich odchyżeń standardowych dla wszystkich analizowanych 15 próbek. Dla oceny względnej stopnia oceny wielkości i ilości wady przyjęto skalę o rozpiętości 6-stopniowej.

³ Dotyczy średniej kwadratowej wszystkich wyników średnich i średnich odchyżeń standardowych dla analizowanych 15 próbek.

⁴ Wskaźnik ochrony wyznaczony na podstawie wzoru z normy $R_p = 3(2 - \log A)$, gdzie A jest liczbą wyrażającą procent powierzchni, na której wystąpiła korozja podłoża. Wartość R_p była zaokrąglana do najbliższej liczby całkowitej. Wartość R_p podana informacyjnie, gdzie do obliczeń statystycznych wykorzystano wartość A.

[Opracowanie własne].

wyników została obliczona w stosunku do maksymalnego zakresu oceny metody, czyli 6 jednostek (skala 0–5).

Na podstawie wyników testu porównania wartości dwóch serii parami (obliczenia moduł e-stat – tablica 11) dla metod oceny spęcherzenia, zardzewienia, spękania i złuszczenia na założonym poziomie ufności $1 - \alpha = 95\%$ w większości przypadków obserwowano znaczące różnice w ocenie osób z doświadczeniem oraz bez doświadczenia. Jedynie w przypadku oceny ilości i rozmiaru spęcherzenia (i ilości zardzewienia) hipoteza zerowa nie została odrzucona

na rzecz hipotezy alternatywnej zakładającej, że wartość średnia serii składającej się z różnic rozpatrywanych par jest znacząco różna od zera. Wpływ na taki wynik, może mieć szczegółowo i dobrze scharakteryzowany opis oceny w normie przedmiotowej (dużo wzorców obrazowych). W przypadku rozpatrywania wyników testu porównania wartości dwóch serii parami dla metody oceny procentowego zajęcia powierzchni detalu korozją czerwoną i białą na założonym poziomie ufności $1 - \alpha = 95\%$ zaobserwowano znacznie większe i bardziej znaczące różnice w ocenie osób z doświadczeniem w stosunku do osób bez doświadczenia.

Tablica 11

Wyniki testu porównania wartości dwóch serii parami (ocena przez osoby doświadczone vs niedoświadczone) dla metod oceny spęcherzenia, zardzewienia, spękania i złuszczenia oraz zajętością korozją czerwoną i białą (obliczenia moduł e-stat)

Hipotezy testu zakładały: $H_0: \mu_d = 0$, $H_a: \mu_d \neq 0$, Wartość krytyczna statystyki testu $t_{kryt}(95\%, 14)$: 2.15		
Metoda oceny ↓ / charakter oceny →	Intesywność	Rozmiar
PN-EN ISO 4628-2 [13]	$H_0: \mu_d = 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 1.00 Poziom ufności testu P : 66.6%	$H_0: \mu_d = 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 1.47 Poziom ufności testu P : 83.6%
PN-EN ISO 4628-3 [14]	$H_0: \mu_d = 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 0.43 Poziom ufności testu P : 32.98%	$H_a: \mu_d \neq 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 5.29 Poziom ufności testu P : 99.99%
PN-EN ISO 4628-4 [15]	$H_a: \mu_d \neq 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 4.18 Poziom ufności testu P : 99.91%	$H_a: \mu_d \neq 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 4.00 Poziom ufności testu P : 99.89%
PN-EN ISO 4628-5 [16]	$H_a: \mu_d \neq 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 4.58 Poziom ufności testu P : 99.96%	$H_a: \mu_d \neq 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 2.45 Poziom ufności testu P : 97.19%
Metoda oceny ↓ / charakter oceny →	Korozja czerwona	Korozja biała
PN-EN ISO 10289 [11]	$H_a: \mu_d \neq 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 2.97 Poziom ufności testu P : 98.99%	$H_a: \mu_d \neq 0$ Wartość eksperymentalna statystyki testu t_{eksp} : 5.35 Poziom ufności testu P : 99.99%

[Opracowanie własne].

Szczególnie zauważalne są duże rozbieżności wyników dla parametru białej korozji, która jest charakterystycznym produktem korozji cynku. Wpływ na taką ocenę może być spowodowany tym, że w przypadku korozji czerwonej mamy większy kontrast do metalu niż w przypadku korozji białej, szczególnie mając na uwadze to, że srebrzyście błyszcząca powłoka cynku po badaniu w komorze solnej matowieje i jest szara przez tworzenie naturalnej patyny i może być mylona z korozją białą, która jest białym nalotem proszkowym.

4. Podsumowanie i wnioski

W artykule zaprezentowano jeden ze sposobów podejścia do szacowania niepewności badań środowiskowych na przykładzie badań korozyjnych realizowanych przy udziale komory solnej. Niniejszy przykład szacowania dotyczył między innymi materiałów antykorozyjnych jakimi były powłoki malarskie stosowane w transporcie szynowym. Instytut

Kolejnictwa prowadzi certyfikację takich materiałów na zgodność z własnym opracowanym dokumentem normatywnym, gdzie przy ocenie i stwierdzeniu zgodności z wyspecyfikowanymi kryteriami opisanymi w wymienionym dokumencie bierze się pod uwagę również niepewność otrzymanego wyniku. Takie podejście opiera się na wdrożonym w laboratorium systemie jakości PN-EN ISO/IEC 17025 oraz świadomości Laboratorium, jak ważna jest niepewność wyniku dla danej metody badawczej.

Oszacowana niepewność rozszerzona, zgodnie z koncepcją NORDTEST TR 537 dla badań korozyjnych prowadzonych w neutralnej mgłę solnej wraz z oceną próbek po badaniach (niepewność złożona) na podstawie danych pochodzących z Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji wynosi:

- dla metody wagowej dla detali metalowych: $\pm 23\%$,
- dla metody jakościowo-ilościowej w postaci oceny wad powłoki malarskiej ocenianej zgodnie z serią norm PN-EN ISO 4628: $\pm 1,5$ dla oceny ilości i wielkości obserwowanej wady,

- dla metody jakościowo-ilościowej w postaci oceny zajętości detali metalowych przez korozję czerwoną: $\pm 24\%$,
- dla metody jakościowo-ilościowej w postaci oceny zajętości detali metalowych przez korozję białą: $\pm 28\%$.

Analiza danych uzyskiwana na drodze cyklicznego sprawdzania korozyjności komory przy udziale referencyjnych materiałów odniesienia dostarcza cennych informacji na temat jakości i poprawności wykonywania badań w komorach solnych oraz umożliwia proste oszacowanie odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Proste narzędzie, jakim jest karta kontrolna Shewarta także inne graficzne możliwości oraz statystyczne metody prezentacji wyników, zapewniają bieżącą kontrolę prowadzonego procesu korozyjnego na podstawie analizy trendów otrzymywanych wyników i dają pewność, co do jakości otrzymywanych wyników.

Mając na uwadze, że badania ilościowo-jakościowe są najczęściej wykonywanymi badaniami w komorach solnych i prowadzonymi na co dzień w laboratoriach (wzrokowa ocena skorodowania detali, wady powłok zabezpieczających) określono wpływ takiej oceny na końcową niepewność wyniku. W tym przypadku wykazano, że ocena jakościowo-ilościowa ma istotny wkład w niepewność końcową wyniku i pochodzi w dużej mierze od subiektywnej oceny eksperymentatora i musi być obowiązkowo uwzględniona w niepewności wyniku końcowego. W tym celu postanowiono przeprowadzić test mający na celu sprawdzenie, czy doświadczenie laboranta ma istotny wpływ na ocenę próbek po badaniach. Test porównania wartości dwóch serii parami, prawie w każdym przypadku wykazał znaczące różnice w ocenie osób z doświadczeniem i bez posiadanego doświadczenia, poza przypadkiem oceny spęcherzenia dla powłok malarskich, co zapewne jest spowodowane tym, że w normie zawarto dużo wzorców obrazowych umożliwiających zaklasyfikowanie danej wady do jego poziomu. Duże różnice zaobserwowano również w zakresie oceny korozji białej, która przez osoby bez doświadczenia może być mylona z warstwą pasywacyjną cynku.

Literatura

- 1 PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02: Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- 2 PN-EN ISO 9227:2017-06: Badania korozyjne w sztucznych atmosferach – Badania w rozpylonej solance.
- 3 ASTM B117-19: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
- 4 Garbacz M.: *Szacowanie niepewności przyspieszonych badań korozyjnych w obojętnej mgłę solnej wg ISO 9227 / ASTM B117 w kontekście badań powłok lakierowych oraz detali metalowych realizowanych w akredytowanym Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa*, Praca dyplomowa w zakresie „Metrologii Chemicznej”, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa maj 2019.
- 5 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. International Organization of Standardization, Geneva Switzerland, 1st Edition 1993, Corrected and reprinted 1995. Wydanie polskie: Wyrażanie niepewności pomiarów (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements) – przewodnik, wydanie polskie, Główny Urząd Miar, 1999, www.gum.gov.pl.
- 6 Measurement Uncertainty in Testing. Eurolab Technical Report No. 1/2002.
- 7 Magnusson B. et al.: *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017.
- 8 Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB 2/51/2008, Podręcznik obliczania niepewności pomiaru w laboratoriach środowiskowych, ISSN 1428-6009 (tłumaczenie Nordtest Report TR 537, wersja 3 stycznia 2008).
- 9 Hyk W., Stojek Z.: *Analiza statystyczna w laboratorium*, wydanie I, PWN SA, Warszawa, 2016.
- 10 ISO/TS 21748:2004: Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.
- 11 PN-EN ISO 10289:2002: Metody badań korozyjnych powłok metalowych i innych powłok nieorganicznych na podłożach metalowych – Ocena próbek i wyrobów gotowych poddanych badaniom korozyjnym.
- 12 PN-ISO 4628-1:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 1: Wprowadzenie ogólne i system określania.
- 13 PN-ISO 4628-2:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 2: Ocena stopnia spęcherzenia.
- 14 PN-ISO 4628-3:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 3: Ocena stopnia zardzewienia.
- 15 PN-ISO 4628-4:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 4: Ocena stopnia spękania.

- 16 PN-ISO 4628-5:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 5: Ocena stopnia złuszczenia.
- 17 PN-EN ISO 4628-8:2013-05: Farby i lakiery – Ocena zniszczenia powłok – Określanie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 8: Ocena stopnia odwarstwienia i skorodowania wokół rysy lub innego sztucznego uszkodzenia.
- 18 Shigeru Suga & Shigeo Suga. Report on the results from the ISO/TC156/WG7 International Round Robin Test Programme on ISO 9927 Salt spray tests., J. Surface Finish. Soc. Japan. 2005, 56 p. 28, DOI:10.4139/sfj.56.28.
- 19 ISO 3574:2012: Cold-reduced carbon steel sheet of commercial and drawing qualities.
- 20 Augustyński Ł.: *Badania przyspieszone – komora solna i komora wilgotnościowa*, Materiały szkoleniowe TUV Rheinland Polska.
- 21 ASTM Research Report RR:A01-1003.
- 22 Fotowicz P.: *Obliczanie niepewności rozszerzonej metodą analityczną opartą na splocie rozkładów wielkości wejściowych*, Pomiary Automatyka Robotyka 1/2005.