

Konrad Gauda¹⁾

PROGNOZOWANIE ZMIAN POŁYSKU LUSTRZANEGO POWŁOK ORGANICZNYCH JAKO METODA SZACOWANIA TRWAŁOŚCI POKRYĆ

Streszczenie. Główną intencją artykułu było przedstawienie mechanizmów prognozowania połysku powłok jako metody mogącej mieć szersze zastosowanie podczas określenia ich trwałości. Połysk może być bowiem traktowany jako swego rodzaju miernik degradacji powierzchni pokrycia, ponieważ w miarę jego eksploatacji na skutek wilgoci, temperatury, tlenu atmosferycznego oraz promieniowania UV zdolność powłoki do odbijania światła ulega obniżeniu. Prognozy dokonano w oparciu o analizę szeregów czasowych wykorzystując metodę ekstrapolacji funkcji trendu.

Słowa kluczowe: Prognozowanie, połysk, powłoki organiczne, trwałość.

ZARYS METODYKI PROGNOZOWANIA NAUKOWO-TECHNICZNEGO

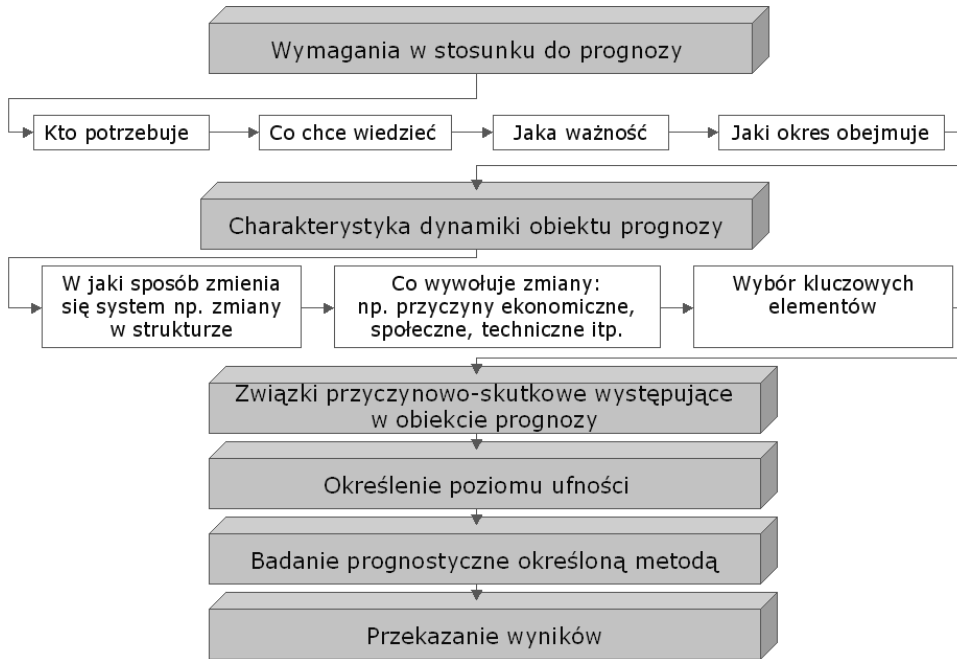
Każdy cykl zorganizowanego działania człowieka i każde badanie procesu rozwoju, którego celem jest kształtowanie tego procesu, rozpoczyna się od rozpoznania i oszacowania:

- możliwych i pożądaných celów (stanowiących wypadkową doświadczeń i oczekiwań człowieka);
- skutków realizacji celów;
- możliwych dróg osiągnięcia pożądaných celów.

W wyniku rozpoznania formułuje się sądy o przyszłym przebiegu i rezultatach podejmowanego działania lub rozwoju danego systemu. Działania tego typu można określić jako przewidywanie przyszłości. Przewidywanie to ujęte w formę ukierunkowanej działalności o charakterze probabilistycznym (dotyczącym rachunku prawdopodobieństwa) i kompleksowym nazywane jest **prognozowaniem** [1].

Wstępnym etapem prognozowania są prace przygotowawcze polegające przede wszystkim na dokonaniu opisu przedmiotu prognozy poprzez opis jego funkcji, charakteryzujących go parametrów struktury itp. Etap ten powinien doprowadzić do systematyzacji zasobów wiedzy o przedmiocie prognozy. Następną fazą jest wybór metody prognozowania, czyli narzędzi, które posłużą do prac nad danymi o przedmiocie prognozy (rys. 1).

¹⁾ Katedra Metod i Technik Nauczania, Politechnika Lubelska.



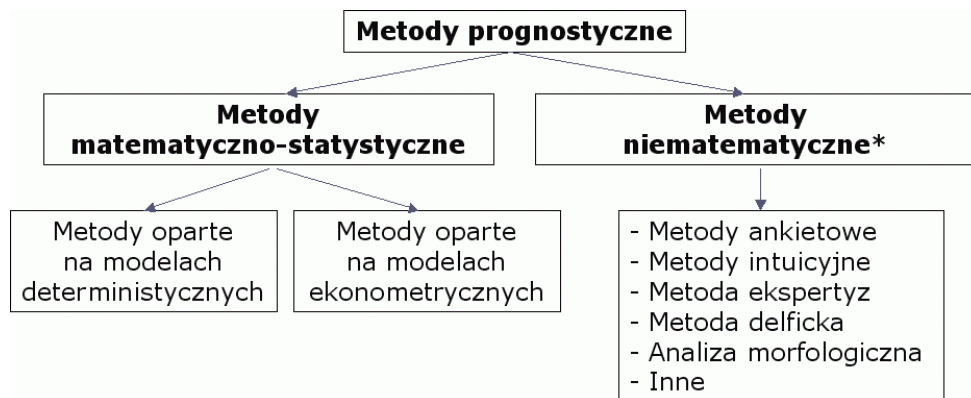
Rys. 1. Model realizacji badania prognostycznego
Opracowanie własne na podstawie [1, 3]

Ze względu na rodzaj sporządzanej prognozy, jej cel oraz charakter przewidywanego zjawiska znajdują zastosowanie różne metody prognostyczne. W literaturze istnieje wiele różnych podziałów tych metod [1, 3, 12, 14]. Ogólnie metody prognozowania można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

- metody „historyczne” oparte na zasadzie ekstrapolacji, korelacji lub analogii;
- metody intuicyjne, oparte na badaniach opinii ekspertów i odpowiednich technikach ewaluacji i przetwarzania danych uzyskanych z tych opinii;
- metody modelowania dynamicznego, w których występują zarówno elementy intuicyjnego określenia wstępnej struktury modeli, jak też stosowane są dane eksperymentalne z badania trendów.

Innym podziałem metod prognozowania jest podział na metody matematyczno-statystyczne oraz metody niematematyczne (rys. 2).

W prognozowaniu naukowo-technicznym wykorzystuje się przede wszystkim metody matematyczno-statystyczne ze szczególnym uwzględnieniem metod opartych na modelach ekonometrycznych. Model ekonometryczny to hipoteza sformułowana w sposób matematyczny (odpowiednio w postaci równania), który przedstawia zasadnicze powiązania występujące pomiędzy rozpatrywanymi zjawiskami (w matematyce i statystyce budowa takiego modelu jest szacowaniem regresji) [4, 14].



Rys. 2. Podział metod prognostycznych
Opracowanie własne na podstawie [1, 3]

Do jednej z najczęściej wykorzystywanych metod prognozowania naukowo-technicznego opartych na modelu ekonometrycznym zalicza się metodę ekstrapolacji analitycznej.

METODA EKSTRAPOLACJI ANALITYCZNEJ WYKORZYSTANA W BADANIACH

Metoda ekstrapolacji analitycznej wykorzystana w prognozowaniu zmian połysku lustrzanego powłok organicznych polega na badaniu zaszłości poza obręb potwierdzonych eksperymentalnie i historycznie uszeregowanych danych. Inaczej, możliwość określenia przyszłego zachowania obiektu prognozy jest próbą „wydłużenia w czasie” jego przeszłego zachowania się.

Pierwszym etapem jest sformułowanie szeregu czasowego. Szeregi czasowe dotyczyć mogą jednej lub wielu zmiennych losowych (y), przy czym ich realizacje charakteryzują się nieprzypadkowym porządkiem ze względu na kolejność czasu $t = 1, 2, \dots, n-1, n$. Zmienna czasowa występuje w formie ciągu liczb całkowitych, reprezentujących kolejne okresy czasu, którym odpowiadają wyrazy szeregu czasowego zmiennej prognozowanej [8]. Wybór parametrów trendu (rzutowanych w przyszłość) jest pierwszym i bardzo ważnym krokiem w prognozowaniu naukowo-technicznym. Z punktu widzenia prognostycznego istotne jest poszukiwanie parametrów i wskaźników, które świadczą o rozwoju systemu. Oczywiście można dojść do wniosku, że istnieje wiele charakterystycznych parametrów. W warunkach ekstrapolacji należy jednak rozpatrywać je oddzielnie lub posegregować je według względnej ważności. Selekcja parametrów musi odbywać się według następujących zasad [1]:

- parametr musi być operatywny – musi być mierzalny w mających obiektywne znaczenie kategoriach ilościowych (np. jednostkach fizycznych);

- parametr musi odzwierciedlać poziom funkcjonalności przedmiot lub procesu prognozowania (nie może dotyczyć np. cechy, która może być zmieniana w trakcie projektowania);
- parametr musi dać się zastosować do różnych technik (gdy jest charakterystyczny tylko dla jednej techniki, to za jego pomocą nie można porównywać urządzeń opartych na różnych technikach);
- parametr musi mieć odpowiednio długi szereg czasowy. W razie wyboru priorytet ma ten parametr, który ma więcej danych historycznych;
- wszystkie dane historyczne muszą dotyczyć tego samego stanu rozwoju (pierwsze zastosowanie, rozpoczęcie produkcji). Jeśli część danych dotyczy jednego stanu rozwoju, a część innego, to dopasowany do nich trend może być zniekształcony.

Po ustaleniu i wybraniu parametrów (y, t) formuje się szereg czasowy, przez co rozumie się ciąg par liczby (t, y_t) ustawiony według rosnących wartości t . Zapis ogólny równania opisującego taki szereg jest następujący (1):

$$y_t = f(t) + e_t \quad (1)$$

gdzie: $f(t)$ – funkcja trendu; e_t – zmienna losowa oddziałująca na trend szeregu.

Jeżeli y_t oznacza wartość zmiennej y (połysku lustrzanego powłoki) zaobserwowanej w okresie t , to kształtowanie się wartości y w kolejnych okresach można opisać w sposób przybliżony za pomocą modelu, którym jest równanie funkcji trendu $f(t)$. Trend stanowi długookresową skłonność do jednokierunkowych zmian (wzrostu lub spadku) wartości zmiennej prognozowanej (połysku). Wyznaczenie równania funkcji $f(t)$ jest nazywane wygładzaniem lub wyrównaniem szeregu czasowego [2]. Najczęstszym sposobem wyznaczania funkcji trendu jest określenie postaci funkcji charakteryzującej trend szeregu czasowego i wyznaczenie jej parametrów, czyli zastosowanie modelu analitycznego. Wygładzanie szeregu czasowego w ogólnym ujęciu wiąże się z pewnymi formami statystycznego lokalnego uśredniania danych obliczeniowych, w taki sposób, że niesystematyczne (losowe) składniki szeregu czasowego nawzajem się znoszą. Najpowszechniejszą metodą wygładzania trendu jest metoda najmniejszych kwadratów, która pozwala wyznaczyć parametry wybranego typu funkcji tak, że suma kwadratów odległości zaobserwowanych od wartości obliczonych za pośrednictwem szacowanej funkcji trendu jest minimalna [1, 4, 7, 8, 12, 14].

Dla funkcji liniowej wykorzystanej w badaniach ze względu na proporcjonalny spadek zmiennej y do czasu (2):

$$\hat{y}_t = a \cdot t + b \quad (2)$$

gdzie:

$$a = \frac{n \sum_{t=1}^n y_t t - \sum_{t=1}^n y_t \sum_{t=1}^n t}{n \sum_{t=1}^n t^2 - \left(\sum_{t=1}^n t \right)^2} \quad (3)$$

$$b = \bar{y}_t - a \cdot \bar{t} \quad (4)$$

gdzie: \hat{y}_t – wartości przewidywane na podstawie dopasowanego modelu,
 y_t – wartości obserwowane,
 n – liczba pomiarów (obserwacji),
 t – czas,
 \bar{t} – średnia arytmetyczna z rosnących wartości t ,
 \bar{y}_t – średnia arytmetyczna wartości zaobserwowanych.

Dopasowując model do wartości zaobserwowanych wprowadza się do równania (2) parametr z_t ,

$$\hat{y}_t = a \cdot t + b + z_t \quad (5)$$

Parametr ten reprezentuje zmienność nie wyjaśnioną przez model. Im lepiej model oddaje strukturę danych tym reszty są mniejsze (6):

$$z_t = y_t - \hat{y}_t \quad (6)$$

gdzie: z_t – reszta, różnica między wartościami obserwowanymi y_t , a obliczonymi (przewidywanymi) na podstawie dopasowanego modelu.

W następnej kolejności oblicza się błędy standardowe oceny parametrów liniowej funkcji trendu oraz błąd standardowy wartości przewidywanej (7):

$$\bar{\sigma}_a = \frac{\sigma_z}{\sqrt{\sum_{t=1}^n t^2 - n\bar{t}^2}} \quad \bar{\sigma}_b = \sigma_z \cdot \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^n t^2}{n \left(\sum_{t=1}^n t^2 - n\bar{t}^2 \right)}} \quad (7)$$

gdzie: σ_z – odchylenie standardowe resztowe wyrażone wzorem (8):

$$\sigma_z = \sqrt{\sigma_{z_i}^2} \quad (8)$$

gdzie: $\sigma_{z_i}^2$ – wariancja resztowa wyrażona wzorem (9):

$$\sigma_{z_i}^2 = \frac{\sum_{t=1}^n z_t^2}{n-2} \quad (9)$$

Błąd standardowy wartości przewidywanej (10):

$$\bar{\sigma}_{\hat{y}_t} = \sigma_z \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\left(t - \bar{t} \right)^2}{\sum_{t=1}^n \left(t - \bar{t} \right)^2}} \quad (10)$$

Kolejnym etapem analizy szeregów czasowych jest obliczenie współczynnika korelacji. Miarą korelacji zastosowaną podczas badań był współczynnik korelacji liniowej tzw. współczynnik korelacji Pearsona - r. Określa on stopień wzajemnej proporcjonalności (zależności liniowej) wartości dwóch zmiennych (w przypadku badań \hat{y}_t oraz t). Współczynnik przyjmuje wartości z przedziału od -1 do 1. Przy czym wartość -1 reprezentuje doskonałą korelację ujemną natomiast wartość 1, doskonałą korelację dodatnią. Wartość 0 wyraża brak korelacji. Współczynnik korelacji liniowej obliczano ze wzoru (11):

$$r_{yt} = \frac{\text{COV}_{yt}}{\sigma_y \cdot \sigma_t} \quad (11)$$

gdzie: cov_{yt} – kowariancja; σ_y, σ_t – odchylenia standardowe dwóch zbiorów danych.

Kowariancja pozwala stwierdzić, czy dwa zakresy danych zmieniają się jednocześnie – to jest, czy duże wartości w jednym zbiorze odpowiadają dużym wartościom z drugiego zbioru (kowariancja dodatnia), czy małe wartości w jednym zbiorze odpowiadają dużym wartościom z drugiego zbioru (kowariancja ujemna), albo czy wartości w dwóch zbiorach są od siebie niezależne (kowariancja bliska zeru). Jest ona wyrażona wzorem (12):

$$\text{cov}_{yt} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(t_i - \bar{t} \right) \cdot \left(y_{ii} - \bar{y}_t \right) \quad (12)$$

Reasumując, określenie funkcji trendu metodą analityczną polega na znalezieniu funkcji $f(t)$, która z najmniejszym błędem aproksymuje (przybliża) wyrazy szeregu czasowego zmiennej prognozowanej.

Ostatnim etapem jest budowa prognozy dla wybranego okresu ekspozycji badanych powłok na stacji korozyjnej, przy czym oblicza się prognozę punktową (13):

$$E \left(\hat{y}_{t=n+\omega} \right) = \hat{y}_{t=n} \cdot \omega a \quad \omega = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

a następnie określa prognozę przedziałową, uwzględniającą przedział liczbowy, który z prawdopodobieństwem 95% pokrywa wartość szacowanego parametru (14):

$$E_p \left(\hat{y}_{t=n+\omega} \right) = \left(\hat{y}_{t=n} \cdot \omega a \right) \pm t_\alpha \cdot \Psi_{pT} \quad (14)$$

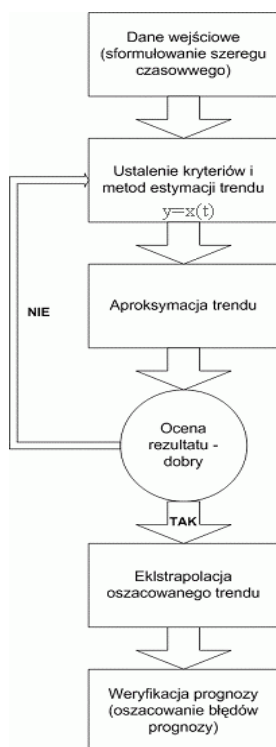
gdzie: t_α – zmienna standaryzowana (wyznaczana z tablic rozkładu t – Studenta [13]); Ψ_{pT} – średni błąd prognozy liniowej.

W celu wyznaczenia prognozy przedziałowej dodatkowo dokonuje się oceny dokładności prognozy polegającej na obliczeniu średniego błędu prognozy określanego jako miernik dokładności ex post (15):

$$\Psi_{pT} = S_z \cdot \sqrt{\frac{(T-t)^2}{\sum_{t=1}^n (t-t)^2} + \frac{1}{n} + 1} \quad T = n+1, n+2, \dots \quad (15)$$

Do analizy szeregów czasowych oraz budowy prognozy może być wykorzystany dowolny pakiet oprogramowania statystycznego i analitycznego. Podczas obliczeń

Wykorzystano program Statistica, moduł: regresja wielokrotna, który umożliwił analizę danych oraz zapewnił wizualizację wyników analizy oraz generowanie raportów. Poszczególne etapy ekstrapolacji analitycznej wykorzystanej w badaniach trwałości powłok organicznych przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Schemat logiczny ekstrapolacji analitycznej wykorzystanej podczas badań
Opracowanie własne na podstawie [1]

POŁYSK LUSTRZANY A DESTRUKCJA POWŁOKI ORGANICZNEJ

Połysk lustrzany jest to zjawisko optyczne charakteryzujące zdolność powłoki organicznej do odbijania światła w sposób zwierciadlany [9]. Natężenie światła odbitego

przez powłokę malarską wiąże się bezpośrednio z wyglądem powłoki. Wzrost połysku następuje w zależności od:

- rodzaju i ilości pigmentu w powłoce;
- stopnia zdyspergowania pigmentu przy założeniu stałego składu powłoki.

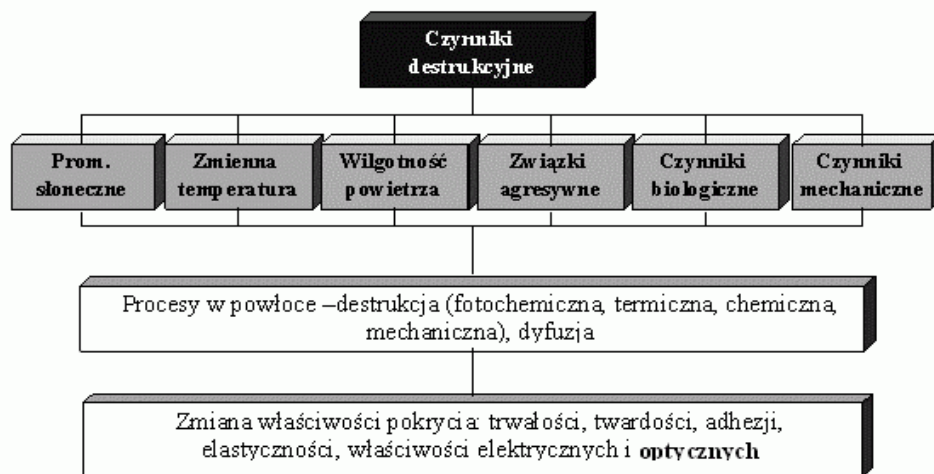
Oprócz natężenia światła odbitego jako obiektywnej miary połysku oko ludzkie przyjmuje impuls świetlny odbity od powłoki w niejednakowych warunkach. Dlatego wrażenie połysku odbierane przez oko zależy dodatkowo od takich czynników, jak:

- kąt padania światła oraz kąt obserwacji;
- ostrość kontrastu przedmiotu widocznego jako odbicie na polakierowanej powierzchni. Przy tej samej intensywności odbitego światła i danym kącie padania ostrość kontrastu może być różna. Ten efekt zależy od gładkości powłoki. Jeśli powłoka jest mikroporowata lub spękana, to efekt kontrastu zmienia się na niekorzyść połysku zaobserwowanego, gdyż część odbitych promieni ulega rozproszeniu i nie trafia do ludzkiego oka.

Miarą połysku lustrzanego jest wyrażony liczbowo stosunek strumienia świetlnego odbitego zwierciadlanie od badanej powłoki do strumienia padającego na tę powłokę dla określonych kątów padania [10]. Charakterystyczną cechą jest to, że połysk powłoki zmienia się w okresie jej eksploatacji na skutek powolnej destrukcji. Jest ona sumą powolnych strukturalnych zmian spowodowanych wpływami zewnętrznymi. Zachodzące zmiany nie zawsze jednak prowadzą do pogorszenia właściwości, niekiedy bowiem właściwości z upływem czasu mogą ulec poprawie.

Pod wpływem czynników destrukcyjnych w materiałach organicznych może zachodzić dalsza polimeryzacja i sieciowanie substancji błonotwórczej jak również jej rozkład. Jeżeli przewyższają reakcje międzycząsteczkowe, następuje wzrost ciężaru cząsteczkowego substancji błonotwórczej, wskutek czego staje się ona bardziej sztywna, krucha, trudniej rozpuszczalna. Jeśli natomiast przewyższa proces destrukcji, wówczas ciężar cząsteczkowy substancji błonotwórczej zmniejsza się wpływając na szereg właściwości użytkowych powłoki [4, 6]. Do objawów starzenia zalicza się także przemiany fizyczne, np. ulatnianie się plastyfikatorów jako składników powłok, zmiany pochodzenia biologicznego spowodowane działaniem pleśni. Następują także zmiany (powstawanie wolnych rodników) zachodzące w wyniku degradacji spowodowanej działaniem promieniowania UV, czy wilgocią z powietrza [15]. Na rysunku 4 przedstawione są czynniki biorące udział w procesie niszczenia powłoki.

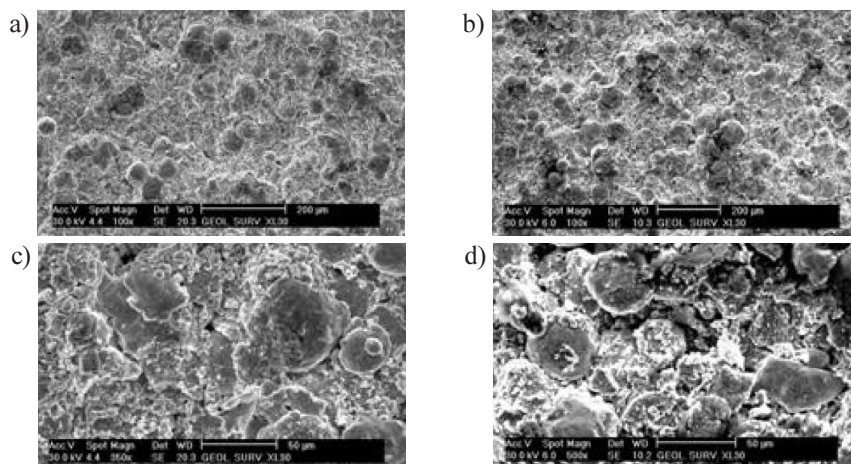
Wskutek oddziaływań tych wszystkich czynników powłoka traci swą spistość, następuje jej osłabienie. W punktach słabszego przylegania powłoka nie może przystosować się do zmian zachodzących z powodu rozszerzania i kurczenia podłoża pod wpływem temperatury i następuje jej pękanie. Zmiany wewnątrz powłoki przejawiają się w pierwszej fazie utratą połysku i zmianą barwy (rys. 5 a). W drugiej fazie charakter zniszczeń uwidacznia się stopniowym wzrostem twardości powłoki, co często prowadzi do wyzwiania się napieć zmniejszających wewnętrzną spistość pokrycia. Przejawia się to często w zmniejszeniu przyczepności oraz powstawaniu rys i pęknięć w



Rys. 4. Czynniki powodujące niszczenie powłok organicznych [15]

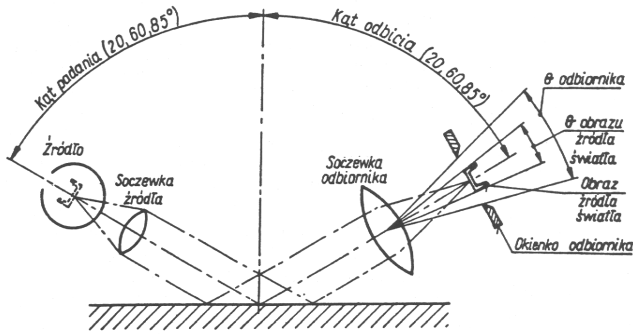
powłoce. Zjawiskom tym towarzyszy niekiedy kredowanie powłoki w warstwie wierzchniej (rys. 5 b). Utrata połysku i gładkości oraz brak ciągłości warstwy wierzchniej sprzyjają osadzeniu się kurzu, pyłów, sadzy i innych zanieczyszczeń (rys. 5 c). Na powierzchni powłoki pojawiają się wypukłości i wgłębienia jako następstwo postępujących zmian erozyjnych, a pod powłoką powstają pierwsze produkty korozji, które stopniowo przebijają się przez nią (rys. 5 d) [5].

Reasumując w miarę degradacji powierzchni powłoki na skutek wilgoci, temperatury, tlenu atmosferycznego oraz promieniowania UV zdolność powłoki do odbijania światła ulega obniżeniu. Stąd też właściwość tę często bada się w trakcie ekspozycji powłok na stacji korozyjnej w celu ustalenia dynamiki degradacji powłoki.



Rys. 5. Widok powierzchni powłoki – poszczególne fazy degradacji [6]

Pomiar połysku lustrzanego dokonuje się za pomocą przyrządu pomiarowego (połyskomierza) składającego się z głowicy pomiarowej oraz układu pomiarowego. Źródłem światła w głowicy jest żarówka, a odbiornikiem ogniwo fotoelektryczne reagujące na strumień światła odbitego. Całe urządzenie musi spełniać określone warunki geometryczne (rys. 6).



Rys. 6. Schemat połyskomierza pokazujący podstawowe kąty pomiarowe [10]

Oś strumienia światła padającego powinna tworzyć z prostopadłą do badanej powierzchni jeden z trzech kątów: 20, 60 lub 85°. Odbiornik powinien być umieszczony na osi ściśle odpowiadającej kierunkowi lustrzanego odbicia strumienia padającego.

Każdorazowo przed rozpoczęciem pomiaru przyrząd należy wykalibrować zgodnie z zaleceniami producenta lub oznaczoną normą. Pomiar przeprowadza się w co najmniej trzech punktach powierzchni próbki w kierunku równoległym do kierunku nakładania powłoki. Wynik jest średnią arytmetyczną z pomiarów. Jeżeli wartość połysku powłoki zmierzonego przy użyciu głowicy o kącie padania 60° przekracza 70 jednostek, wówczas należy powtórzyć procedurę sprawdzania przyrządu jak i sam pomiar przy użyciu głowicy pomiarowej 20°. Podobnie jeżeli wartość połysku o kącie padania 60° jest poniżej 30 jednostek, należy powtórzyć całą procedurę przy użyciu głowicy 85° [10].

PROGNOZA TRWAŁOŚCI BADANYCH POWŁOK

Program badań

W badaniach wykorzystano powłoki organiczne oparte na akrylowych substancjach błonotwórczych. Do najważniejszych cech decydujących o zastosowaniu polimerów akrylowych w przemyśle farb i lakierów należą: bardzo duża odporność na promieniowanie UV i czynniki atmosferyczne, odporność chemiczna, mała aktywność względem pigmentów, mieszalność z wieloma innymi polimerami powłokotwórczymi oraz dobre właściwości fizykochemiczne. Cechą charakterystyczną dekoracyjno-ochronnych powłok akrylowych jest ich wysoki połysk. Głównym składnikiem decy-

dującym o połysku są pigmenty oraz składniki substancji błonotwórczej, przede wszystkim monomery z podstawnikami aromatycznymi i styren. Materiały malarskie na ich podstawie są stosowane do otrzymywania wysokiej jakości powłok antykorozyjnych na pojazdy użytkowe, aparaturę oraz obiekty budowlane. Uwzględniając rosnącą popularność powłok „ekologicznych” z uwagi na zaostrzające się przepisy ochrony środowiska naturalnego w badaniach zastosowano zarówno powłokę opartą na rozpuszczalnikach organicznych oraz powłokę wodorozcieńczalną (tab. 1)

W pierwszej fazie badań oznaczono połysk obydwu badanych powłok a następnie próbki umocowano w stojaku stacji klimatycznej. Płytki pod kątem 45° (klimat umiarkowany) były skierowane na południe, przy czym nie zastosowano żadnej osłony przed czynnikami destrukcyjnymi [11].

Czas ekspozycji na stacji klimatycznej wyniósł 6 miesięcy (180 dób – od października do kwietnia), przy czym płytki z badanymi powłokami były ekspozowane w atmosferze przemysłowej Śląska (w Zabrze).

W przedziale czasowym, w którym prowadzono badania od chwili rozpoczęcia ekspozycji raz w miesiącu (raz na 30 dób) przeprowadzano obserwację stanu powierzchni powłok oraz oceniano ich połysk. Założono, że zgodnie z założeniami punktu 2 połysk może być traktowany jako swego rodzaju miernik degradacji powierzchni pokrycia, ponieważ w miarę jego eksploatacji na skutek wilgoci, temperatury, tlenu atmosferycznego oraz promieniowania UV zdolność powłoki do odbijania światła ulega obniżeniu. Stąd też, wartość połysku „mówi” o stopniu zniszczenia powierzchni pokrycia, przy czym założono, że spadek połysku poniżej 50% wartości początkowej oznacza degradację powłoki dyskwalifikującą do dalszej eksploatacji.

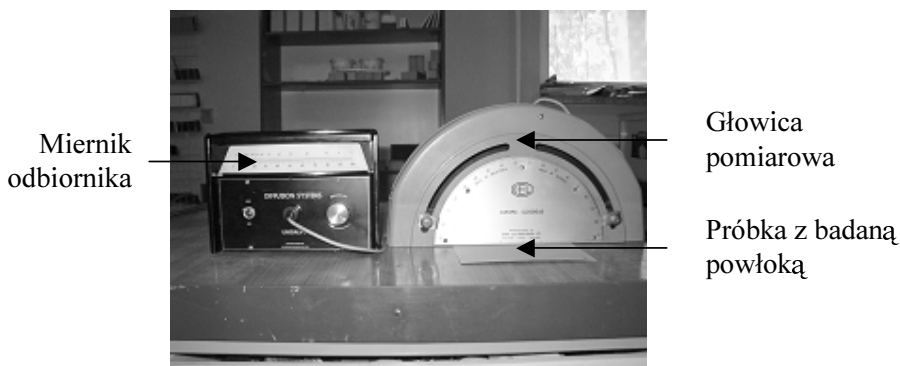
W celu wykrycia natury badanego zjawiska w czasie (zmian połysku), a następnie przeprowadzenia prognozy wykorzystano statystyczną analizę szeregów czasowych. Zastosowano metodę ekstrapolacji liniowej funkcji trendu. Z kolei na podstawie zależności matematycznych podanych w punkcie 2 wyznaczono wartości liczbowe prognozy zmian połysku. Przy czym prognoza ta została określona na okres 3 miesięcy (90 dób).

Połysk lustrzany powłok był oznaczony zgodnie z normą PN-EN ISO 2813:2001 pod kątem 85°. Ze względu na możliwość wystąpienia korozji podpowłokowej próbek,

Tabela 1. Charakterystyka badanych powłok organicznych

Oznaczenie badanej powłoki	Ogólna charakterystyka	Dane techniczne
AR	Emalia akrylowa oparta na rozpuszczalnikach organicznych. Nie zawiera pigmentów antykorozyjnych. Przeznaczona do malowania różnego rodzaju podłoży.	<ul style="list-style-type: none"> • rozcieńczalnik: benzyna lakiernicza • czas schnięcia: i stopień - 1h (20 °c) • średnia grubość: 52 µm
AW	Wodorozcieńczalna emalia akrylowa. Przeznaczona do malowania wszelkich podłoży wewnątrz i na zewnątrz. Odporna na wgniecenia i uderzenia, działanie czynników atmosferycznych i żółknięcie.	<ul style="list-style-type: none"> • rozcieńczalnik: woda destylowana • czas schnięcia: i stopień - 2 h (20 °c) • średnia grubość: 60 µm

co wiązałyby się z nadmiernym spadkiem połysku powłok, był on oznaczany na próbkach stalowych ocynkowanych. Podczas badań zastosowano połyskomierz brytyjskiej firmy Evans Elektroselenium Ltd (rys. 7).



Rys. 7. Widok stanowiska pomiarowego

Analiza wyników badań

Badane powłoki akrylowe charakteryzowały się połyskiem początkowym na poziomie 57–60%. Po półrocznej ekspozycji wartość połysku spadła o niemal 4% w stosunku do połysku z badań wstępnych zarówno dla powłoki rozpuszczalnikowej, jak i wodorozcieńczalnej (tab. 2, rys. 8).

Sumaryczne oddziaływanie czynników klimatycznych przyczyniło się zgodnie z przewidywaniami do spadku zdolności odbijania światła przez powierzchnie badanych systemów powłokowych, co świadczy o postępującym procesie degradacji pokryć. Równomierny spadek połysku dla obu rodzajów systemów powłokowych świadczy także o tym, że pomimo większej wrażliwości powłoki AW na czynniki klimatyczne (szczególnie wodę) zmiany na powierzchni obu powłok przebiegały z jednakową intensywnością.

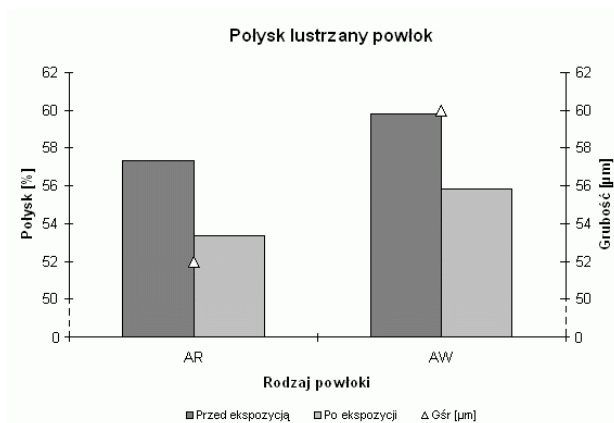
W celu przeprowadzenia prognozy a tym samym oszacowania trwałości powłok połysk był mierzony raz w miesiącu przez okres ekspozycji na stacji korozyjnej. Na podstawie pomiarów sformułowano szereg czasowy oraz dokonano jego wyrównania poprzez określenie postaci funkcji charakteryzującej trend szeregu czasowego i wyznaczenie jej parametrów (tab. 3).

Przeciętny miesięczny spadek połysku zarówno rozpuszczalnikowego, jak i wodorozcieńczalnego akrylowego systemu powłokowego kształtował się w granicach 0,65–0,68%. Współczynnik korelacji Pearsona wykazał bardzo silną jednakową dla obydwu rodzajów systemów powłokowych korelację liniową między zmianą połysku i czasem ekspozycji.

Analizując tabelę 4 można zauważyć, że dynamika spadku połysku dla obydwu systemów powłokowych jest jednakowa. Jediną różnicą jest wartość początkowa

Tabela 2. Porównanie połysku badanych powłok przed ekspozycją na stacji klimatycznej i po ekspozycji

Rodzaj powłoki	Połysk – Pśr [%]		Grubość systemu powłokowego – Gśr [μm]
	przed ekspozycją	po ekspozycji	
AR	57,3	53,4	52
AW	59,8	55,8	60



Rys. 8. Porównanie połysku powłok przed ekspozycją po półrocznej ekspozycji na stacji klimatycznej

Tabela 3. Zestawienie oszacowań liniowego modelu trendu

	Powłoka AR	Powłoka AW
Postać równania regresji	$\hat{y}_t = -0,65t + 58,02$	$\hat{y}_t = -0,68t + 60,37$
Błąd standardowy parametrów funkcji trendu	$\sigma_a = 0,03$ $\sigma_b = 0,11$	$\sigma_a = 0,03$ $\sigma_b = 0,11$
Współczynnik korelacji – r	0,99	0,99
Błąd standardowy estymacji	0,13	0,13

połysku w przypadku systemu powłokowego AW. Minimalne wartości reszty sugerują, iż model liniowy bardzo dobrze oddaje strukturę danych zarówno w przypadku wodoroceńczego, jak i rozpuszczalnikowego systemu powłokowego.

W tabeli 5 przedstawiona jest prognoza punktowa połysku oraz prognoza przedziałowa, przy założonym poziomie ufności 0,95.

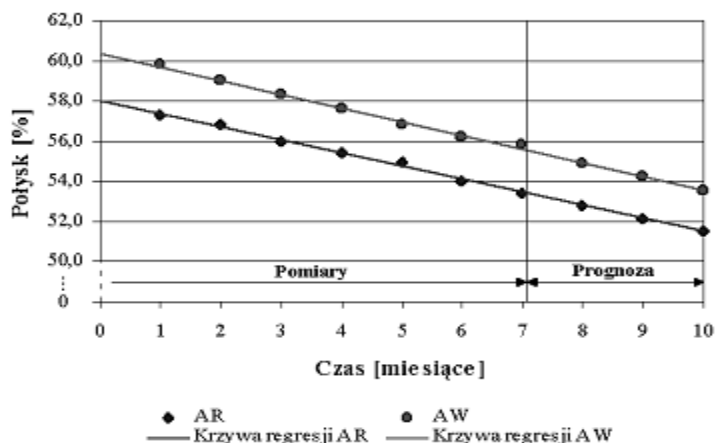
Tabela 4. Wartości przewidywane obliczone na podstawie liniowego modelu trendu

Okres ekspozycji t	Numer przypadku (liczba obserwacji) n	Wartość obserwowana y_t	Wartość przewidywana \hat{y}_t	Reszta z_t	Błąd standardowy wartości przewidywanej $\hat{\sigma}_{y_t}$
Okres pomiarowy (październik – kwiecień)	System powłokowy AR				
	1 (t_1)	57,3	57,4	-0,1	0,09
	2 (t_2)	56,8	56,7	0,1	0,07
	3 (t_3)	56,0	56,1	-0,1	0,06
	4 (t_4)	55,4	55,4	0,0	0,05
	5 (t_5)	55,0	54,8	0,2	0,06
	6 (t_6)	54,0	54,1	-0,1	0,07
	7 (t_7)	53,4	53,5	-0,1	0,09
	System powłokowy AW				
	1 (t_1)	59,8	59,7	0,1	0,09
	2 (t_2)	59,0	59,0	0,0	0,07
	3 (t_3)	58,3	58,3	0,0	0,06
	4 (t_4)	57,6	57,6	0,0	0,05
	5 (t_5)	56,8	57,0	-0,2	0,06
6 (t_6)	56,2	56,3	-0,1	0,07	
7 (t_7)	55,8	55,6	0,2	0,09	

Tabela 5. Wyniki rachunku prognostycznego zmian połysku powłok dla okresu 3 miesięcy

Numer przypadku prognozy – n		Wartość prognozowana $E\left(\hat{y}_{t=n+\theta}\right)$	Przedział ufności – 95%	Przedział ufności + 95%	Średni błąd prognozy Ψ_{PT}
Okres prognostyczny – t	System powłokowy AR				
	8 (t_8)	52,8	52,5	53,1	0,12
	9 (t_9)	52,1	51,8	52,5	0,14
	10 (t_{10})	51,5	51,1	51,9	0,17
	System powłokowy AW				
	8 (t_8)	54,9	54,6	55,2	0,12
9 (t_9)	54,2	53,9	54,6	0,14	
10 (t_{10})	53,6	53,1	54,0	0,17	

Przy utrzymaniu liniowego trendu należy się spodziewać, że połysk systemu powłokowego AR wynosić będzie po kolejnych trzech miesiącach ekspozycji na stacji klimatycznej 51,5% a systemu powłokowego AW – 53,6% (rys. 9). Precyzją prognozy jest wysoka. Wartości średniego błędu prognozy dla obu systemów powłokowych są identyczne i kształtują się na poziomie 0,17%.



Rys. 9. Przebieg szeregu czasowego z trendem liniowym dla rozpuszczalnikowej i wodorocieńczalnej powłoki akrylowej

WNIOSKI I ZAKOŃCZENIE

Przyjmując krótkookresową prognozę z wyrównaniem liniowym oraz kryterium dopuszczalnego 50% obniżenia się połysku, można szacować, że badane powłoki osiągnęłyby minimalny założony połysk (w granicach 28–30%) po 45 miesiącach ekspozycji na stacji klimatycznej. Oznacza to blisko 4 lata bezpiecznej eksploatacji. W badaniach tego typu należy jednak pamiętać o pewnych ograniczeniach:

- badana powłoka musi charakteryzować się dość wysokim połyskiem (niski połysk powłoki powoduje generowanie znacznych błędów wskazania miernika połyskomierza – powyżej 5%, a w efekcie niższą precyzję prognozy);
- badania takie odnoszą się wyłącznie do powłok eksploatowanych w określonym środowisku korozyjnym (najczęściej w warunkach naturalnych – na otwartym powietrzu). Zaletą jest jednak to, że badana powłoka jest narażona na rzeczywiste czynniki destrukcyjne;
- istotną wadą jest długi czas trwania badań (przy czym im dłuższy czas ekspozycji tym niższy błąd prognozy). Jednak skrócenie czasu ekspozycji lub intensyfikacja czynnika destrukcyjnego często wymagają znajomości ścisłej korelacji pomiędzy wynikami badań w warunkach naturalnych a wynikami badań przyspieszonych;
- w badaniach należy uwzględnić rodzaj podłoża i grubości samej powłoki, gdyż te czynniki także istotnie wpływają na okres jej eksploatacji.

W odpowiedzi na problem zawarty w tytule niniejszego opracowania można stwierdzić, że na podstawie prognozowania zmian połysku lustrzanego powłok organicznych możliwe jest oszacowanie ich trwałości. Szacowanie takie jest jednak obarczone znacznym błędem i może być traktowane jako metoda uzupełniająca badania kompleksowe lub pomocnicza dzięki której można tylko w sposób przybliżony wyznaczyć czas eks-

ploatacji powłok Wskazane by było aby badania prognostyczne uzupełnić analizą fotograficzną powierzchni powłok oraz pomiarem innych właściwości, które wpływają na ich trwałość, szczególnie właściwości mechanicznych, takich jak: twardość, uderzalność czy ścieralność. Trwałość jest bowiem tą cechą powłok, która najbardziej interesuje zarówno użytkownika, projektanta, jak i producenta materiału malarskiego.

PIŚMIENNICTWO

1. Baworowski J.: Prognozowanie nauki i techniki. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1977.
2. Box G, Jenkins G.: Analiza szeregów czasowych. PWN, Warszawa 1983.
3. Bright J. [red.]: Prognozowanie w technice. WNT, Warszawa 1978.
4. Broniewski T, Kapko J, Płaczek W, Thomalla J.: Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2000.
5. Kobus J.: Testy korozyjne. Rynek Chemiczny 2001, 2, s. 56÷59.
6. Kontarowska D.: The influence of ageing on the state of the organic coating surface. Advances in Coatings Technology Conference Papers Katowice 1998.
7. Lenik K, Gauda K, Lenik Z.: Forecasting of durability of waterborne coatings in the machine industry. The Worldwide Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Gdańsk 2009.
8. Luszniwicz A, Słaby T.: Szeregi czasowe i prognozowanie. Wyższa Szkoła Handlu i Prawa, Warszawa 2000.
9. Marrion A.: The chemistry and physics of coatings. Royal Society of Chemistry, London 1988.
10. Polska Norma PN-EN ISO 2813:2001. Farby i lakiery - oznaczanie połysku zwierciadlanego niemetalicznych powłok lakierowych pod kątem 20, 60 i 85 stopni.
11. Polska Norma PN-ISO 2810:2002. Farby i lakiery – wytyczne prowadzenia badań w naturalnych warunkach atmosferycznych.
12. Sobczyk M.: Prognozowanie. Teoria, przykłady, zadania. Wydawnictwo Placet, Warszawa 2008.
13. Szymczyk T, Rabiej S, Pielesz A.: Tablice matematyczne, fizyczne, chemiczne, astronomiczne. PPU „Park” Sp. z o. o., Bielsko-Biała 2000.
14. Zeliaś A.: Teoria prognozy. PWE, Warszawa 1997.
15. Zinowicz Z, Gauda K.: Powłoki organiczne w technice antykorozyjnej. Wydawnictwo Uczelniane PL, Lublin 2003.

FORECASTING OF GLOSS OF ORGANIC COATINGS AS A METHOD OF ESTIMATING OF THE COVERS DURABILITY

Summary

The main intention of the article was to present forecast mechanisms of gloss of coatings as a method of wide application to determine durability of coatings. The gloss can be treated as a kind of degradation meter for a coat surface because within the wear from humidity, temperature, atmospheric oxygen and UV radiation, the surface reduces its ability to reflect light. The durability forecast has been performed on the basis of analyses of time series with the use of trend function extrapolation.

Keywords: Forecasting, gloss, organic coatings, durability.