

Ocena możliwości wykorzystania pomiaru czasu otwartego do oceny i weryfikacji stałości właściwości użytkowych cementowych zapraw klejących do płytek ceramicznych

Assessment of the possibility of using the measurement of open time to assess and verify the constancy of performance of cementitious ceramic tile adhesives

Cristina Stancu¹, Dawid Dębski^{2,3}, Jacek Michalak^{2,*}

¹Ceprochim S.A., 6, Blvd. Preciziei, Sector 6, Bucharest, Romania

²Research and Development Center, Atlas sp. z o.o., 2, Kilińskiego St., 91–421 Lodz, Poland

³Izohan sp. z o.o., 2, Łużycka St., 81-963 Gdynia, Poland

*Corresponding author: J. Michalak, e-mail: jmichalak@atlas.com.pl

Streszczenie

W pracy analizie poddano wyniki pomiarów czasu otwartego zaprawy klejącej do płytek ceramicznych po czasie nie krótszym niż 30 minut uzyskane przez 27 laboratoriów uczestniczących w programie porównań międzylaboratoryjnych. Uzyskane wyniki zostały statystycznie opracowane zgodnie z wymaganiami normy ISO 13528 i ocenione zgodnie z kryteriami analizy z-score zawartymi w normie EN ISO/IEC 17043. 22 z 24 laboratoriów jakie nadesłały wyniki pomiaru czasu otwartego potwierdziły swoje kompetencje uzyskując wynik „zadowalający” zgodnie z przyjętymi kryteriami oceny. Wynik uzyskany przez jedno laboratorium został sklasyfikowany jako „wątpliwy”, zaś kolejne laboratorium uzyskało wynik „niezadowalający”. Z perspektywy laboratoriów uczestniczących w porównaniach międzylaboratoryjnych uzyskane wyniki należy ocenić jako satysfakcjonujące i tym samym laboratoria potwierdziły swoje kompetencje. Należy jednak odnotować znaczny rozrzut wyników pomiaru czasu otwartego – 22 laboratoria, których wyniki zostały sklasyfikowane jako „zadowalające”, uzyskały wyniki od 0,1 N/mm² do 1,0 N/mm². Tak znaczny rozrzut wyników pomiaru czasu otwartego wyznaczanego poprzez oznaczenie przyczepności jednoznacznie wskazuje, że ta metoda ma zbyt małą dokładność i nie powinna być wykorzystywana w procesie oceny i weryfikacji stałości właściwości użytkowych zapraw klejących do płytek ceramicznych.

Słowa kluczowe: zaprawa klejąca do płytek ceramicznych [CTA], pomiar przyczepności, badanie biegłości [PT], porównanie międzylaboratoryjne [ILC], ocena i weryfikacja stałości właściwości użytkowych [AVCP], wyroby budowlane, nadzór rynku

Summary

The study analyzed the results of open time measurements of ceramic tile adhesives after not less than 30 minutes, obtained by 27 laboratories participating in the interlaboratory comparison program. The obtained results were statistically analyzed following the requirements of ISO 13528 and assessed under the z-score analysis criteria contained in the EN ISO/IEC 17043. 22 out of 24 laboratories that sent the results of the open time measurement confirmed their competencies, obtaining a “satisfactory” result following the evaluation criteria. The result obtained by one laboratory was classified as “questionable”, and another received the result as “unsatisfactory”. From the perspective of laboratories participating in interlaboratory comparisons, the obtained results should be assessed as satisfactory, and thus the laboratories confirm their competence. However, a wide scatter of the results of the open time measurement should be noted – 22 laboratories, the results of which were classified as “satisfactory”, obtained results from 0.1 N/mm² to 1.0 N/mm². Such a wide scatter of the results of open time measurements determined by the adhesion strength indicates that this method has too little accuracy, and it should not be used in the assessment and verification of constancy of performance of ceramic tile adhesives.

Keywords: ceramic tile adhesives [CTA], adhesion measurement, proficiency testing [PT], interlaboratory comparison [ILC], assessment and verification of constancy of performance [AVCP], construction products, market surveillance

1. Wprowadzenie

Udział w badaniu biegłości [Proficiency Testing – PT] lub porównaniu międzylaboratoryjnym [Interlaboratory comparison – ILC] jest istotnym instrumentem sterowania jakością w laboratorium oraz oceny jego kompetencji (1,2). Programy ILC/PT związane są, przede wszystkim, z procesami akredytacji realizowanymi zgodnie z wymaganiami normy EN ISO/IEC 17011:2017 (3), w trakcie których laboratorium jest zobowiązane wykazać swoje kompetencje w odniesieniu do wymagań normy EN ISO/IEC 17025:2017 (4). Jednostki akredytujące, działając zgodnie z EN ISO/IEC 17011, wymagają od laboratoriów wnioskujących o akredytację i akredytowanych przedstawienia dowodów kompetencji. Tak badanie biegłości, będące oceną rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium za pomocą porównań międzylaboratoryjnych, jak i ILC, polegające na zorganizowaniu, wykonaniu i ocenie pomiarów lub badań tego samego lub podobnych obiektów przez co najmniej dwa laboratoria zgodnie z uprzednio określonymi warunkami zdefiniowane są w normie EN ISO/IEC 17043:2010 odpowiednio w pkt. 3.7 i 3.4 (5). W programach PT/ILC obok laboratoriów akredytowanych mogą także uczestniczyć laboratoria nieakredytowane. Do przeprowadzenia PT, konieczne jest zorganizowanie ILC, zaś ILC musi być poprzedzone określeniem warunków jego przeprowadzenia. PT/ILC postrzegane są jako jedno z najskuteczniejszych narzędzi pomagających laboratoriom wykazać ich kompetencje jednostce akredytującej lub innym stronom trzecim.

PT/ILC są szeroko stosowane do wielu celów, a ich wykorzystanie w skali międzynarodowej zwiększa się z roku na rok (1,2,6-9). Oprócz wspomnianych wcześniej celów PT/ILC związanych z procesem akredytacji, laboratoria uczestnicząc w PT/ILC identyfikują problemy, wdrażają niezbędne działania korygujące i zapobiegawcze, zwiększają zaufanie do swoich działań wśród klientów, a także identyfikują różnice w stosunku do innych laboratoriów uczestniczących w tych programach. Udział w PT/ILC pozwala też identyfikować długoterminowe trendy (10,11). Potrzeba ciągłego utrzymania zaufania do prawidłowego działania laboratoriów ma dla nich i ich klientów istotne znaczenie (12). Wyniki uzyskane w trakcie PT/ILC są źródłem informacji dla organów stanowiących prawo, organów nadzoru rynku oraz producentów (13-17). Dla producentów są one ważne gdyż laboratoria wykonują, między innymi, badania na zlecenie organów nadzoru rynku. W takim wypadku opinia laboratorium decyduje o tym czy wyrób spełnia, czy też nie spełnia właściwości użytkowych zadeklarowanych przez producenta, co ma bezpośredni wpływ na decyzje organów nadzoru rynku o ewentualnym wycofaniu wyrobu oraz nałożeniu kary na producenta (13,14). Dostrzegana jest także potrzeba organizacji programów PT/ILC dedykowanych dla innych działań dotyczących oceny zgodności, takich jak inspekcja lub certyfikacja wyrobów. Wykorzystanie wyników uzyskiwanych w programach PT/ILC przez producentów jako źródło informacji przy projektowaniu wyrobów oraz procesach produkcyjnych jest niewielkie (15, 18, 19). W literaturze naukowej brak jest informacji na temat ewentualnego wykorzystania wyników programów PT/ILC przez

1. Introduction

Participation in Proficiency Testing [PT] or Interlaboratory Comparison [ILC] is an essential instrument for quality control in a laboratory and assessment of its competence (1,2). Primarily, ILC/PT programs are related to the accreditation processes carried out following the EN ISO/IEC 17011:2017 (3), during which the laboratory is required to demonstrate its competence regarding to the requirements of EN ISO/IEC 17025:2017 (4). Accreditation bodies, acting under EN ISO/IEC 17011, need laboratories undergoing accreditation and accredited laboratories to provide evidence of competence. Both, PT - which is an assessment of the participant's performance against a predetermined criterion using ILCs, and ILC - consisting of the organization, performance, and evaluation of measurements or tests of the same or similar objects by at least two laboratories following predetermined conditions, are defined in EN ISO/IEC 17043:2010, in the clauses 3.7 and 3.4 respectively (5). In addition to accredited laboratories, PT/ILC programs may also include non-accredited laboratories. Organizing an ILC to conduct PT is necessary, and ILC must be preceded by defining the conditions for its conduct. PT and ILC are perceived as the most effective tools to help laboratories demonstrate their competence to an accreditation body or other third parties.

PT/ILC are widely used for many purposes, and their use on an international scale increases yearly (1,2,6-9). In addition to the previously mentioned PT/ILC objectives related to the accreditation process, laboratories participating in PT/ILC identify problems, implement necessary corrective and preventive actions, increase trust in their actions among clients, and identify differences from other laboratories participating in these programs. Participation in PT/ILC also allows identification of long-term trends (10,11). Continuously maintaining confidence in laboratory capabilities is essential for laboratories and their clients (12). The results obtained during the PT/ILC are a source of information for lawmakers, market surveillance authorities, and manufacturers (13-17). For manufacturers, they are essential because laboratories perform, among others, tests commissioned by market surveillance authorities. In this case, the laboratory's opinion decides whether the product meets or does not meet the performance declared by the manufacturer, which has a direct impact on the decisions of market surveillance authorities on the possible recall of the product and imposing a penalty on the manufacturer (13,14). There is also a need to organize PT/ILC programs dedicated to other conformity assessment activities, such as product inspection or certification. The use of the results obtained in PT/ILC programs by manufacturers as a source of information in product design and production processes is low (15,18,19). There is no information in the scientific literature on the possible use of the results of the PT/ILC programs by legislators or market surveillance authorities. Only a few publications are presenting that market surveillance authorities, even when the results of PT/ILC tests indicate that the test method is not precise enough, and thus the assessment of compliance of the test results, obtained with the evaluation criteria indicated in the standard carried out by various laboratories is divergent, do

ustawodawców lub organy nadzoru rynku. Dostępne są za to nieliczne publikacje wskazujące, że organy nadzoru rynku nawet w sytuacji gdy wyniki badań PT/ILC wskazują, że metoda badań ma zbyt małą dokładność, a tym samym ocena zgodności wyników badań uzyskanych tą metodą z kryteriami oceny wskazanymi w normie realizowana przez różne laboratoria jest rozbieżna, nie podejmują właściwych działań (13-17). Nie czynią tego pomimo, że ryzyko błędnej oceny jest duże. Powszechnie nie jest dostępna ocena wyników badań PT/ILC organizacji akredytujących. Same organizacje akredytujące jedynie omawiając korzyści związane z udziałem w programach PT/ILC dzielą je na: techniczne, edukacyjne, finansowe oraz marketingowe.

Istotną kwestią jest liczba uczestników programów PT/ILC. PT wiąże się z rozsądną statystycznie liczbą uczestników – musi ich być co najmniej ośmiu. Przy mniejszej liczbie uczestników opracowywanie statystyczne wyników jest wątpliwe i wówczas lepiej pozostać przy ILC oraz kryteriach porównywania wyników. Zawsze należy pamiętać, że w przypadku małej ilości uczestników PT/ILC wyciągnięcie właściwych wniosków jest trudne lub wręcz niemożliwe i takie sytuacje wymagają szczególnej uwagi ze strony organizatora programu (20,21).

W sytuacjach gdy ocena rezultatów działania względem wcześniej ustalonego kryterium za pomocą PT/ILC jest niemożliwa czy też niedostępna poszukuje się alternatywnych rozwiązań (22).

W literaturze naukowej dotyczącej PT/ILC dominują badania dotyczące biochemii, chemii, medycyny i farmacji (15). Wyroby budowlane nie są często przedmiotem programów PT/ILC (15-17,21,23-24). Często pomiary wyrobów budowlanych, a tym samym PT/ILC, nastręczają wiele trudności, przede wszystkim, ze względu na wieloetapowy charakter procedur badawczych, niejednorodność wyrobu oraz gdy stosuje się niszczące metody badań (25). Od kilku lat formułowane jest pytanie na ile ocena niektórych wyrobów budowlanych w pewnych przypadkach jest wiarygodna (26,27).

Istotnym aspektem programów PT/ILC, podobnie jak i samych pomiarów, jest niepewność, której oszacowanie jest obowiązkiem każdego laboratorium akredytowanego. Biorąc pod uwagę, że najwięcej pomiarów wykonywanych jest w celu oceny zgodności, niepewność jest nierozdzielalnym i niezwykle istotnym elementem oceny zgodności, w trakcie której podejmowane decyzje mogą skutkować w różnorodny sposób (25,28).

Wśród powszechnie stosowanych wyrobów budowlanych ważne miejsce zajmują zaprawy klejące do płytek ceramicznych [Ceramic Tile Adhesives – CTAs] (29,30). W 2020 roku do zamocowania 16,035 miliarda m² płytek ceramicznych (31) niezbędnych było około 65 milionów ton CTAs. W Europie zainstalowano niecałe 6,5%, podczas gdy w Azji aż 74,0% światowej konsumpcji płytek ceramicznych (31).

Od 2001 roku wymagania w zakresie CTAs określa EN 12004 (32). Producent CTAs dokonuje oceny i weryfikacji stałości właściwości użytkowych [Assessment and Verification of Constancy of Perfor-

not take appropriate actions (13-17). They do not do so, although the risk of misjudgment is high. Assessment of PT/ILC test results from accrediting organizations is generally unavailable. When discussing the benefits of participation in PT/ILC programs, the accreditation organizations divide them into technical, educational, financial, and marketing.

An important issue is the number of participants in PT/ILC programs. PT involves a statistically reasonable number of participants – there must be at least eight participants. With fewer participants, the statistical processing of the results is questionable, and it is better to stick to the ILC and the criteria for comparing the results. It should always be remembered that in the case of a small number of PT/ILC participants, drawing the correct conclusions is difficult or even impossible, and such situations require special attention from the program organizer (20,21).

In situations where the assessment of the results of an action against a predetermined criterion through PT/ILC is impossible or unavailable, alternative solutions are sought (22).

The scientific literature on PT/ILC is dominated by research in biochemistry, chemistry, medicine, and pharmacy (15). Construction products are not often the subject of PT/ILC programs (15-17,21,23-24). Usually, measurements of construction products, and thus PT/ILC, pose many difficulties, mainly due to the multi-stage nature of test procedures, product heterogeneity, and when the methods used are destructive (25). For several years, the question has been raised as to what extent the assessment of certain construction products is reliable in some instances (26,27).

An essential aspect of PT/ILC programs and the measurements themselves is uncertainty, which estimation is the responsibility of each accredited laboratory. Since most measurements are performed to assess compliance, uncertainty is an inseparable and crucial element of compliance assessment, during which the decisions made may have various effects (25, 28).

Among the commonly used construction products, an important place is occupied by ceramic tiles adhesives [CTAs] (29,30). In 2020, about 65 million tonnes of CTAs were needed to attach 16.035 billion m² of ceramic tiles (31). In Europe, less than 6.5%, while in Asia, as much as 74.0% of the global consumption of ceramic tiles was installed (31).

Since 2001, the requirements for CTAs have been defined in EN 12004 (32). The manufacturer of CTAs assesses and verifies the constancy of performance [AVCP] under the provisions of EN 12004:2007+A1:2012 (33). It is the last standard version that has been published in the Official Journal of the European Union in the list of harmonized standards (34). Following Annex ZA.1 of the EN 12004:2007+A1:2012, the AVCP process includes determining the bond durability as initial tensile adhesion strength after thermal aging, tensile adhesion strength after immersion in water, and tensile adhesion strength after freeze-thaw cycles (33).

The role of the CTA is to ensure that the ceramic tile adheres to the surface regardless of whether it is mounted on the wall or

mance – AVCP] zgodnie z wymaganiami EN 12004:2007+A1:2012 (33). Jest to ostatnia wersja normy, która została ogłoszona w Oficjalnym Dzienniku Unii Europejskiej w wykazie norm zharmonizowanych (34). Zgodnie z zapisami w Aneksie ZA.1 normy EN 12004:2007+A1:2012 proces AVCP obejmuje oznaczenie, między innymi, trwałości złącza wyrażonej jako przyczepność początkowa, przyczepność po starzeniu termicznym, przyczepność po zanurzeniu w wodzie oraz przyczepność po cyklach zamrażania-rozmrażania (33).

Rolą CTA jest zapewnienie aby płytki ceramiczne przylegała do powierzchni niezależnie od tego czy zamocowana została na ścianie czy podłodze. Z perspektywy wykonawcy bardzo ważną cechą jest czas otwarty CTA, który zgodnie z punktem 3.4.4. normy EN 12004:2007+A1:2012 definiowany jest jako maksymalny czas, po naniesieniu CTA, kiedy płytki ceramiczne mogą być osadzone w warstwie CTA tak, aby uzyskać wymaganą przyczepność. W codziennej praktyce właśnie odpowiednio długi czas otwarty umożliwiający wykonawcy swobodną pracę i zapewniający możliwość dokonania korekty płytki bez wpływu na przyczepność jest fundamentalny. Długi czas otwarty to komfort pracy wykonawcy. Norma EN 12004:2007+A1:2012 ustala dwa poziomy wymagań dla CTAs normalnie wiążących, tj. czas otwarty definiowany jako przyczepność nie mniejsza niż 0,5 N/mm² po czasie 20 minut albo wydłużony czas otwarty, dla którego przyczepność nie powinna być mniejsza niż 0,5 N/mm² po czasie 30 minut. W przypadku szybkowiązających CTAs czas otwarty definiowany jest jako przyczepność nie mniejsza niż 0,5 N/mm² po czasie 10 minut. Jednak zasadniczą charakterystyką jaką jest czas otwarty CTA nie jest elementem AVCP.

Oznaczenie przyczepności CTA jest od kilkunastu lat przedmiotem ILC organizowanych przez rumuńskie laboratorium notyfikowane w zakresie EN 12004 Ceprocim (15,16,24,35-37). W przeprowadzonym w latach 2020-2021 programie ILC wykonano, po raz pierwszy, oznaczenie czasu otwartego CTA po czasie nie krótszym niż 30 minut. W edycji tej oznaczona była także przyczepność początkowa, przyczepność po starzeniu termicznym, przyczepność po zanurzeniu w wodzie oraz przyczepność po cyklach zamrażania i rozmrażania (15,16,24).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań czasu otwartego CTA uzyskane w 12. edycji ILC, ich opracowanie statystyczne zgodnie z wymaganiami dla ILC zawartymi w normie ISO 13528:2015 (38) oraz ocenę zgodnie z kryteriami dla ILC podanymi w normie EN ISO/IEC 17043 (5). Uzyskane wyniki zostały omówione z perspektywy laboratorium uczestniczącego w ILC, producenta CTAs oraz możliwości wykorzystywania metody badania czasu otwartego do oceny wyrobu, w tym także gdyby czas otwarty byłby zasadniczą charakterystyką CTA w procedurze AVCP.

2. Materiały i metody

W 12. edycji ILC wzięło udział 27 laboratoriów z piętnastu krajów: Austria (2), Francja (1), Grecja (2), Hiszpania (2), Holandia (1),

the floor. From the contractor's perspective, a significant feature is the CTA open time, which, according to point 3.4.4 of EN 12004:2007+A1:2012 standard, is defined as the maximum time after CTA application ceramic tiles can be embedded in the CTA layer to obtain the required adhesion. In everyday practice, the sufficiently long open time, allowing the contractor to work freely and ensuring the possibility of correcting the tile without affecting the bonding, is fundamental. A long open time means comfort of the contractor's work. The EN 12004:2007+A1:2012 specifies two requirements for normal-setting CTAs, i.e., open time defined as tensile adhesion strength not less than 0.5 N/mm² after 20 minutes or extended open time for which tensile adhesion strength should not be less than 0.5 N/mm² after 30 minutes. For fast-setting CTAs, open time is defined as the tensile adhesion strength not less than 0.5 N/mm² after 10 minutes. However, the essential characteristic of CTA open time is not a part of the AVCP.

For several years, CTA adhesion determination has been the subject of ILCs organized by the Romanian notified laboratory in EN 12004 Ceprocim (15,16,24,35-37). In the 2020-2021 ILC program, the CTA open time determination was performed for the first time after a time not less than 30 minutes. This edition determined the initial tensile adhesion strength, tensile adhesion strength after thermal aging, tensile adhesion strength after immersion in water, and tensile adhesion strength after freeze-thaw cycles (15,16,24).

This article presents the results of the CTA open time tests obtained in the 12th edition of the ILC, their statistical development following the requirements for ILC included in ISO 13528:2015 (38), and evaluation under the criteria for ILC provided in the EN ISO/IEC 17043 standard (5). The obtained results were discussed from the perspective of the laboratory participating in the ILC, the manufacturer of CTAs, and the possibility of using the open time test method to evaluate the product, including if the open time would be an essential characteristic of the CTA in the AVCP procedure.

2. Materials and methods

Twenty-seven laboratories from fifteen countries participated in the 12th edition of the ILC: Austria (2), France (1), Germany (3), Greece (2), Hungary (1), Italy (3), Mauritius (1), Moldova (1), Poland (1), Portugal (1), Romania (6), Slovenia (1) Spain (2), the Netherlands (1) and the United Arab Emirates (1). Most of the laboratories participating in the ILC were accredited according to EN ISO/IEC 17025 in EN 12004:2007+A1:2012. Most of the accredited laboratories deal with the conformity assessment of CTAs. Non-accredited laboratories also participated in the ILC. The owners of the laboratories participating in the ILC were public and private research units, producers of CTAs, and producers of additives for the production of CTAs. Out of 27 participants of the 12th edition of the ILC, 19 laboratories (15) participated in the previous 11th edition. It is crucial information as constant participation in the ILC increases the competence of laboratories (15, 24, 35).

Mauritius (1), Mołdawia (1), Niemcy (3), Polska (1), Portugalia (1), Rumunia (6), Słowenia (1), Węgry (1), Włochy (3) oraz Zjednoczone Emiraty Arabskie (1). Większość uczestniczących w ILC laboratoriów posiadało akredytację zgodnie z EN ISO/IEC 17025 w zakresie EN 12004:2007+A1:2012. Spośród laboratoriów akredytowanych większość zajmowała się oceną zgodności CTAs. W ILC uczestniczyły też laboratoria nieakredytowane. Właścicielami laboratoriów uczestniczących w ILC były publiczne i prywatne jednostki naukowo-badawcze, producenci CTAs oraz producenci dodatków do produkcji CTAs. Spośród 27 uczestników 12. edycji ILC we wcześniejszej 11. edycji uczestniczyło 19 laboratoriów (15). To istotna informacja gdyż stałe uczestnictwo w ILC podnosi kompetencje laboratoriów (15,24,35).

W procedurze oznaczenia czasu otwartego CTA warstwę kleju nanosi się na płytę betonową, następnie po określonym czasie na warstwie CTA układa się płytki ceramiczne, które następnie obciąża się przez określony czas określoną siłą. Tak przygotowaną próbkę składającą się z płyty betonowej – CTA – płytki ceramicznej przechowuje się przez 27 dni w warunkach znormalizowanych aby następnie do płytki ceramicznej przykleić płytki z uchwytem do rozciągania próbek i po dalszym przechowywaniu próbki w warunkach znormalizowanych oznaczyć przyczepność CTA działającą siłą wzrastającą ze stałą szybkością (39).

Organizator ILC pomiaru czasu otwartego CTA dostarczył laboratoriom próbki CTA [klasy C2], które wcześniej poddał wielokrotnie oznaczeniu pozostałości na sicie o wielkości oczka wynoszącej 250 µm. Oznaczenie pozostałości na sicie było wykonywane do momentu gdy wyniki zawierały się w przedziale: średnia wartość pozostałości na sicie $\pm 2 s$ [%], gdzie s jest odchyleniem standardowym powtarzalności i wtedy próbka była uznawana za homogeniczną. Tak zdefiniowane przez organizatora ILC kryterium w zakresie pozostałości na sicie wynikało z konieczności ustalenia wymagań jednorodności i stabilności obiektu będącego przedmiotem badań, tj. CTA wynikającym z wymagań EN ISO/IEC 17043. Oznaczenia pozostałości na sicie wykonywał ten sam operator z wykorzystaniem tego samego sprzętu w krótkich odstępach czasowych pomiędzy oznaczanymi próbkami. Pozostałe materiały do badań, w tym płyty betonowe oraz płytki ceramiczne zapewniał każdy z uczestników ILC we własnym zakresie.

Statystyczne opracowanie wyników zostało wykonane przez organizatora ILC zgodnie z wymaganiami dla algorytmu A opisanego w Aneksie C, pkt. C.3. normy ISO 13528. Wyniki przeprowadzonej analizy z-score zostały ocenione zgodnie z kryteriami zawartymi w pkt. B.4.1.1. normy EN ISO/IEC 17043, tj. dla wskaźnika z wynoszącego:

- $|z| \leq 2$ – wynik nie wywołuje żadnego sygnału – wynik „zadowolający”;
- $2 < |z| < 3$ – wynik wywołuje sygnał ostrzegawczy – wynik „wątpliwy”;
- $|z| \geq 3$ – wynik wywołuje sygnał ostrzegawczy – wynik „niezadowolający”.

In the CTA open time determination procedure, the adhesive layer is applied to the concrete slab. Then, after a specified time, ceramic tiles are placed on the CTA layer and loaded with a specified force for a limited time. The sample prepared in this way, consisting of a concrete slab - CTA - ceramic tile, is stored for 27 days under standardized conditions. Then the tiles with a sample tensile holder are glued to the ceramic tile. After further storage of the sample in standard conditions, the CTA adhesion using a force increasing at a constant rate are determined (39).

The ILC organizer of the CTA open time measurement provided the laboratories with CTA samples [class C2], which have previously been subjected to multiple determinations of residues on a sieve with a mesh size of 250 µm. The sieve residue was determined until the results were in the range: mean sieve residue value $\pm 2 s$ [%], where s is the repeatability standard deviation, and then the sample was considered homogeneous. The criterion for sieve residue defined in this way by the ILC organizer resulted from the necessity to establish the homogeneity and stability requirements of the test object, i.e., CTA, resulting from the EN ISO/IEC 17043. The same operator used the same equipment in short time intervals between the samples to determine the sieve residues. The remaining test materials, including concrete slabs and ceramic tiles, were provided by each ILC participant independently.

The ILC organizer performed a statistical analysis of the results under the requirements for Algorithm A described in Annex C, point C.3. ISO 13528 standard. The results of the z-score analysis were assessed following the criteria set out in point B.4.1.1. EN ISO / IEC 17043 standard, i.e., for the z index equal to:

- $|z| \leq 2$ – the result does not cause any signal – the result is “satisfactory”;
- $2 < |z| < 3$ – the result triggers a warning signal – a “questionable” result;
- $|z| \geq 3$ – the result triggers a warning signal – an “unsatisfactory” result.

3. Results and analysis

Table 1 shows the results of CTA open time not less than 30 minutes obtained by the laboratories participating in the ILC. 27 laboratories participated in the ILC. However, 24 laboratories provided the open time measurement results to the organizer. Table 1 also provides the z-score calculated according to the formula [1]:

$$z_i = (x_i - x_{pt}) / \sigma_{pt} \quad [1]$$

where:

x_i – is the result obtained by the laboratory i (another value of the random variable in the sample);

x_{pt} – is the value assigned value (consensus value);

σ_{pt} – the standard deviation for proficiency assessment.

Figure 1 presents the results of determining the open time after not less than 30 minutes for CTA obtained by the laboratories

3. Wyniki badań i ich analiza

W tabelicy 1 podano wyniki oznaczenia czasu otwartego CTA po czasie nie krótszym niż 30 minut uzyskane przez laboratoria uczestniczące w ILC. W ILC uczestniczyły 27 laboratoria ale wyniki pomiaru czasu otwartego przesyłały do organizatora 24 laboratoria. W tabelicy 1 podano także wyniki z-score obliczone zgodnie z wzorem [1]:

$$z_i = (x_i - x_{pt}) / \sigma_{pt} \quad [1]$$

gdzie:

x_i – jest wynikiem uzyskanym przez laboratorium i (kolejną wartością zmienną losową w próbie);

x_{pt} – jest wartością przypisaną (wartość konsensusu);

σ_{pt} – odchylenie standardowe dla badania biegiłości.

Na rysunku 1 zaprezentowano wyniki oznaczenia czasu otwartego po czasie nie krótszym niż 30 minut dla CTA uzyskane przez

participating in the ILC and the z-score value calculated for each laboratory.

When analyzing the results presented in Table 1 and Figure 1, the following aspects should be noted:

- significant range of the obtained results, i.e. the lowest value $x_{min} = 0.1 \text{ N/mm}^2$, the highest value $x_{max} = 1.8 \text{ N/mm}^2$;
- heterogeneity of the observed dominant failure patterns, i.e., AF-T was observed fifteen times, CF-A - was observed seven times, mixed failures were noted twice;
- the results obtained by 22 laboratories out of 27 laboratories participating in the ILC, under the criteria in point B.4.1.1. EN ISO / IEC 17043 standards, i.e., $|z| \leq 2$, have been classified as "satisfactory";
- the result obtained by one laboratory [laboratory marked with the number 20] following the criteria contained in point B.4.1.1. EN ISO / IEC 17043, i.e., $2 < |z| < 3$, has been classified as a "questionable";

Tablica 1 / Table 1

WARTOŚCI CZASU OTWARTEGO PO CZASIE NIE KRÓTSZYM NIŻ 30 MINUT ORAZ DOMINUJĄCE WZORCE ZNISZCZENIA OZNACZONE DLA CTA PRZEZ LABORATORIA UCZESTNICZĄCE W PROGRAMIE ILC. WARTOŚCI Z-SCORE OBLICZONE ZGODNIE Z WZOREM [1].

OPEN TIME VALUES NOT LESS THAN 30 MINUTES AND DOMINANT FAILURE PATTERNS DETERMINED FOR CTA BY LABORATORIES PARTICIPATING IN THE ILC PROGRAM. Z-SCORE VALUES WERE CALCULATED ACCORDING TO THE FORMULA [1].

Kod uczestnika Participant code	Czas otwarty: przyczepność / Open time: tensile adhesion strength		z- score
	[N/mm ²]	Dominujący wzorzec zniszczenia Dominant failure pattern	
1	0.3	AF-T	- 0.55
2	0.5	80% AF-T/20% CF-A	0.16
3	0.3	AF-T	- 0.55
4	0.2	CF-A	- 0.90
5	0.4	AF-T	- 0.20
6	1.0	AF-T	1.93
7	0.1	CF-A	- 1.26
8	0.5	AF-T	0.16
9	*	*	-
10	1.0	AF-T	1.93
11	0.3	AF-T	- 0.55
12	*	*	-
13	0.4	CF-A	- 0.20
14	0.1	AF-T	- 1.26
15	0.5	CF-A	0.19
16	0.2	95% AF-T/5% CF-A	- 0.90
17	0.2	AF-T	- 0.90
18	*	BT	-
19	0.5	AF-T	0.16
20	1.1	AF-T	2.36
21	1.8	CF-A	4.77
22	0.7	CF-A	0.87
23	0.6	AF-T	0.51
24	0.2	AF-T	- 0.90
25	0.4	AF-T	- 0.20
26	0.6	AF-T	0.51
27	0.4	CF-A	- 0.20

*laboratorium nie przysłało wyniku pomiaru/the laboratory did not send the measurement result; CF-A – zniszczenie kohezyjne w kleju/cohesive failure within the adhesive, AF-T – zniszczenie adhezyjne między płytką a klejem/adhesion failure between adhesive and tile, BT – zniszczenie adhezyjne między płytką a płytką z uchwytem do rozciągania/adhesive failure between tile and pull head plate.

laboratoria uczestniczące w ILC oraz obliczoną dla każdego laboratorium wartość wskaźnika z-score.

Analizując wyniki przedstawione w Tablicy 1 oraz na rysunku 1 należy odnotować następujące aspekty:

- znaczny rozrzut uzyskanych wyników, tj., najniższa wartość $x_{min} = 0,1 \text{ N/mm}^2$, najwyższa wartość $x_{max} = 1,8 \text{ N/mm}^2$;

- niejednorodność dominujących wzorców zniszczeń, tj., AF-T zanotowano 15 razy, CF-A 7 razy zaś dwukrotnie odnotowano zniszczenia o charakterze mieszanym;

- wyniki uzyskane przez 22 laboratoria, spośród 27 laboratoriów uczestniczących w ILC, zgodnie z kryteriami zawartymi w pkt. B.4.1.1. normy EN ISO/IEC 17043, tj. $|z| \leq 2$, zostały sklasyfikowane jako wynik „zadowalający”;

- wynik uzyskany przez jedno laboratorium [laboratorium oznaczone numerem 20] zgodnie z kryteriami zawartymi w pkt. B.4.1.1. normy EN ISO/IEC 17043, tj. $2 < |z| < 3$, został sklasyfikowany jako wynik „wątpliwy”;

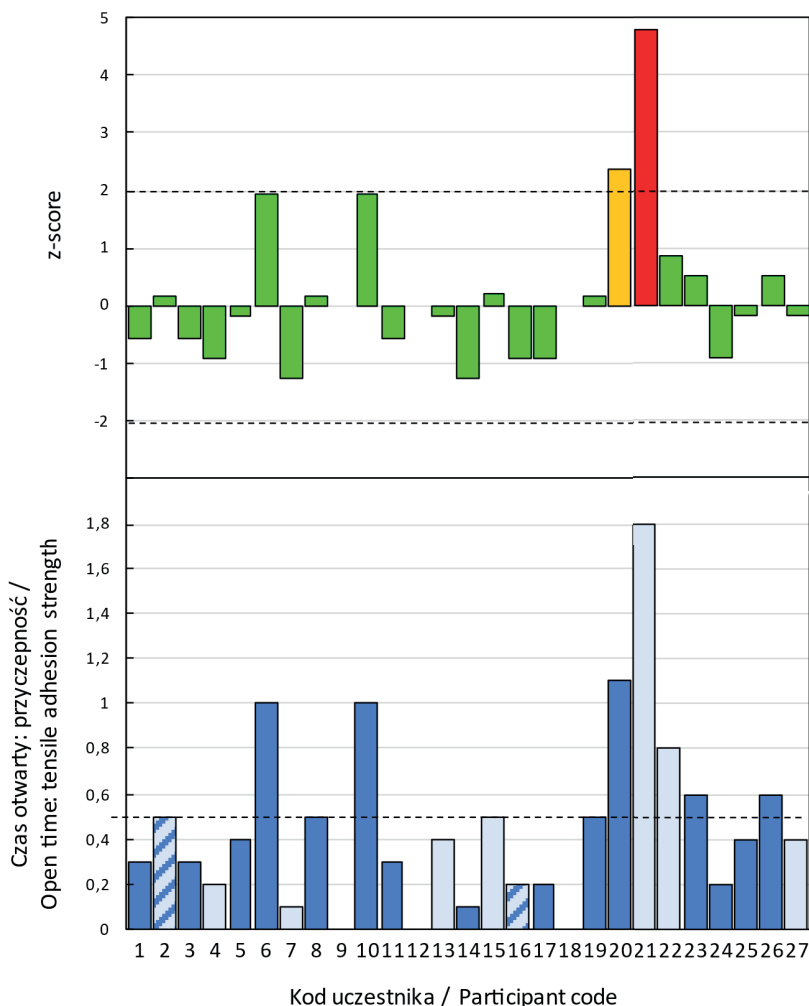
- wynik uzyskany przez jedno laboratorium [laboratorium oznaczone numerem 21] zgodnie z kryteriami zawartymi w pkt. B.4.1.1. normy EN ISO/IEC 17043, tj. $|z| \geq 3$, został sklasyfikowany jako wynik „niezadowalający”.

Warto też odnotować, że 3 z 27 laboratoriów uczestniczących w programie ILC nie nadesłało wyników pomiaru czasu otwartego badanego CTA po czasie nie krótszym niż 30 minut.

4. Wnioski

Wyniki analizy z-score jednoznacznie pokazują, że z punktu widzenia laboratoriów uczestniczących w ILC ich udział w tym badaniu był zasadny. Laboratoria, które uzyskały wynik „zadowalający” zgodnie z kryterium podanym w punkcie B.4.1.1. normy EN ISO/IEC 17043, tj. $|z| \leq 2$, potwierdziły swoje kompetencje. Jedynie 2 z 24 laboratoriów, tj., nieco ponad 8% uczestników ILC uzyskało wyniki inne niż wynik „zadowalający”. Z tych dwóch wspomnianych laboratoriów jedno uzyskało wynik sklasyfikowany jako „wątpliwy”, zaś drugie wynik sklasyfikowany jako „niezadowalający”. Zgodnie z zaleceniami zawartymi w EN ISO/IEC 17043 dwa z 24 laboratoriów otrzymały sygnał ostrzegawczy, który winien być impulsem do ewentualnych działań naprawczych.

22 laboratoria, które uzyskały wynik „zadowalający”, a więc wynik, który zgodnie z kryteriami wyspecyfikowanymi w EN ISO/IEC 17043 nie jest powodem do podjęcia działań korygujących [wynik nie wywołuje sygnału ostrzegawczego] uzyskały wyniki pomiaru czasu otwartego po czasie nie krótszym niż 30 minut charaktery-



Rys. 1. Czas otwarty CTA po czasie nie krótszym niż 30 minut oznaczony przez laboratoria uczestniczące w ILC oraz wynik analizy z-score. Objasnienia: (■) $|z| \leq 2$ – wynik nie wywołuje żadnego sygnału – wynik „zadowalający”; (■) $2 < |z| < 3$ – wynik wywołuje sygnał ostrzegawczy – wynik „wątpliwy”; (■) $|z| \geq 3$ – wynik wywołuje sygnał ostrzegawczy – wynik „niezadowalający”; (■) – dominujący model zniszczenia – AF-T; (■) – dominujący model zniszczenia – CF-A; (■) – mieszany model zniszczenia (AF-T/CF-A).

Fig. 1. CTA open time after not less than 30 minutes determined by laboratories participating in the ILC and the result of the z-score analysis. Legend: (■) $|z| \leq 2$ – the result does not cause any signal – the result is “satisfactory”; (■) $2 < |z| < 3$ – the result triggers a warning signal – a “questionable” result; (■) $|z| \geq 3$ – the result triggers a warning signal – an “unsatisfactory” result; (■) – dominant failure pattern – AF-T; (■) – dominant failure pattern – CF-A; (■) – mixed failure pattern (AF-T/CF-A).

- the result obtained by one laboratory [laboratory marked with the number 21] under the criteria contained in point B.4.1.1. EN ISO / IEC 17043, i.e., $|z| \geq 3$, has been classified as “unsatisfactory”.

It is also worth noting that 3 out of 27 laboratories participating in the ILC program did not send the results of measuring the open time of the tested CTA after a time not less than 30 minutes.

4. Conclusions

The results of the z-score analysis clearly show that from the point of view of the laboratories participating in the ILC, their participa-

zujące się znacznym rozrzutem – od 0,1 N/mm² do 1,0 N/mm². Tak znaczny rozrzut wyników pomiaru czasu otwartego wyznaczanego poprzez oznaczenie przyczepności wskazuje, że ta metoda ma zbyt małą dokładność. Ten rozrzut jednoznacznie wskazuje, że metoda ta nie może być wykorzystywana w procesie AVCP.

Warto nadmienić, że w ostatnim czasie formułowane są postulaty, że ze względu na fakt, że pomiar przyczepności to metoda destrukcyjna charakteryzująca się znaczną zmiennością (40), w ocenie wyrobów budowlanych należy stosować ją równocześnie z inną metodą pomiarową (16,41). Wyniki oznaczenia czasu otwartego CTA po czasie nie krótszym niż 30 minut zaprezentowane w niniejszej pracy potwierdzają, że wykorzystywanie jedynie wyników pomiaru przyczepności do oceny zgodności wiąże się ze znacznym ryzykiem błędnej oceny.

Podziękowania

Badania [J.M.] zostały częściowo sfinansowane z Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 [numer projektu POIR.02.01.00-00-0350/16].

Literatura / References

1. F. de Medeiros Albano, C.S. ten Caten, Proficiency tests for laboratories: a systematic review. *Accredit. Qual. Assur.* **19**(4), 245-257 (2014).
2. W.G. Miller, The role of proficiency testing in achieving standardization and harmonization between laboratories. *Clin. Biochem.* **42**(4-5), 232-235 (2009).
3. European Committee for Standardization (CEN). EN ISO/IEC 17011:2017 Conformity assessment – Requirements for accreditation bodies accrediting conformity assessments bodies. Brussels, Belgium, (2017).
4. European Committee for Standardization (CEN). EN ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Brussels, Belgium, (2017).
5. European Committee for Standardization (CEN). EN ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing. Brussels, Belgium, (2010).
6. H. Huang, A new method for estimating consensus values in interlaboratory comparisons. *Metrologia* **55**(1), 106 (2018).
7. F. de Medeiros Albano, C. S. ten Caten, Analysis of the relationships between proficiency testing, validation of methods and estimation of measurement uncertainty: a qualitative study with experts. *Accredit. Qual. Assur.* **21**(2), 161-166 (2016).
8. M. Koch, B. Magnusson, Use of characteristic functions derived from proficiency testing data to evaluate measurement uncertainties. *Accredit. Qual. Assur.* **17**(4), 399-403 (2012).
9. I. Côté, P. Robouch, B. Robouch, D. Bisson, P. Gamache, A. LeBlanc, P. Dumas, M. Pedneault, Determination of the standard deviation for proficiency assessment from past participant's performances. *Accredit. Qual. Assur.* **17**(4), 389-393 (2012).
10. I. R. B. Olivares, G. B. de Souza, A. R. de Araujo Nogueira, V. H. P. Pacces, P. A. Grizotto, P. S. da Silva Gomes Lima, R. M. Bontempi, Trends in the development of proficiency testing for chemical analysis: focus on food and environmental matrices. *Accredit. Qual. Assur.* **27**(2), 55-83 (2022).

tion in this study was justified. Laboratories that obtained the result "satisfactory" following the criterion specified in point B.4.1.1. EN ISO/IEC 17043 standards, i.e., $|z| \leq 2$, have confirmed their competence. Only 2 out of 24 laboratories, i.e., slightly more than 8% of ILC participants, obtained results other than "satisfactory". Of the two laboratories mentioned, one got a result classified as "questionable," and the other got a result classified as "unsatisfactory". Following the recommendations contained in EN ISO/IEC 17043, two out of 24 laboratories received a warning signal, which should be an impulse for possible corrective actions.

Twenty-two laboratories that obtained a "satisfactory" result, i.e. a result that, according to the criteria specified in EN ISO/IEC 17043, is not a reason to take corrective actions [the result does not trigger a warning signal], obtained the results of the open time measurement after a time not less than 30 minutes within the range from 0.1 N/mm² to 1.0 N/mm². Such a wide scatter of the results of the open time measurement determined by the determination of tensile adhesion strength indicates that this method is too inaccurate. The scatter demonstrates that this method cannot be used in the AVCP process.

It is worth mentioning that recently, postulates have been formulated that since adhesion measurement is a destructive method characterized by considerable variability (40), it should be used simultaneously with another measurement method (16, 41) in the assessment of construction products. The results of CTA open time determination after a time of not less than 30 minutes, presented in this paper, confirm that the use of the results of adhesion measurement alone for compliance assessment is associated with a significant risk of incorrect assessment.

Acknowledgments

The research [J.M.] was partially financed by the Smart Growth Operational Programme 2014–2020 (project number POIR.02.01.00-00-0350/16).

11. T-D. Jeong, E-J. Cho, K. Lee, W. Lee, Y-M. Yun, S. Chun, J. Song, W-K. Min, Recent trends in creatinine assays in Korea: Long-term accuracy-based proficiency testing survey data by the Korean association of external quality assessment service (2011–2019). *Ann. Lab. Med.* **41**(4), 372-379 (2021).
12. H. L. Stang, N. L. Anderson, Use of proficiency testing as a tool to improve quality in microbiology laboratories. *Clin. Microbiol. Newsletter* **35**(18), 145-152 (2013).
13. M. Kulesza, M. Łukasik, B. Michalowski, J. Michalak, Risk related to the assessment and verification of the constancy of performance of construction products. Analysis of the results of the tests of cementitious adhesives for ceramic tiles commissioned by Polish construction supervision authorities in 2016-2020. *Cem. Wapno Beton* **25**(6), 444-456 (2020).
14. M. Łukasik, B. Michałowski, J. Michalak, Assessment of the constancy of performance of cementitious adhesives for ceramic tiles: Analysis of the test results Commissioned by Polish Market Surveillance Authorities. *Appl. Sci.* **10**(18), 6561 (2020).
15. C. Stancu, J. Michalak. Interlaboratory Comparison as a Source of Information for the Product Evaluation Process. Case Study of Ceramic Tiles Adhesives. *Materials* **15**(1), 253 (2022).
16. C. Stancu, D. Dębski, J. Michalak. Construction Products between Testing Laboratory and Market Surveillance: Case study of Cementitious Ceramic Tile Adhesives. *Materials* **15**(17), 6167 (2022).
17. J. Michalak. Standards and Assessment of Construction Products: Case Study of Ceramic Tile Adhesives. *Standards* **2**(2), 184-193 (2022).
18. P. Loftus, S. Giudice, Relevance of methods and standards for the assessment of measurement system performance in a High-Value Manufacturing Industry. *Metrologia* **51**(4), S219 (2014).
19. Z. T. Kosztyán, C. Hegedűs, A. Katona, Treating measurement uncertainty in industrial conformity control. *Cent. Eur. J. Oper. Res.* **25**(4), 907-928 (2017).
20. E. Szewczak, A. Bondarzewski, Is the assessment of interlaboratory comparison results for a small number of tests and limited number of participants reliable and rational? *Accredit. Qual. Assur.* **21**(2), 91-100 (2016).
21. M. Kotyczka-Moranska, M. Mastalerz, A. Plis, M. Sciazko, Inter-laboratory proficiency testing of the measurement of gypsum parameters with small numbers of participants. *Accredit. Qual. Assur.* **25**(5), 373-381 (2020).
22. L. Guiñón, J. García-Villoria, A. Ribes, L. Gort, A. Molina, A. Soler, A. Sahuquillo, L. Alvarez, External quality assessment in the absence of proficiency testing: A split-sample testing program experience. *Clin. Biochem.* **97**, 78-81 (2021).
23. I. Skrzypczak, A. Leśniak, P. Ochab, M. Górka, W. Kokoszka, A. Sikora, Interlaboratory Comparative Tests in Ready-Mixed Concrete Quality Assessment. *Materials* **14**(13), 3475 (2021).
24. C. Stancu, The importance of laboratories' participation in interlaboratory comparison. Case study: Interlaboratory tests on adhesives for ceramic tiles. *Rom. J. Mater.* **52**, 3-7 (2022).
25. E. Szewczak. Ryzyko związane z niepewnością wyników badań i oceną zgodności wyrobów budowlanych. *Mater. Bud.* **470**(10), 73–75 (2011).
26. E. Szewczak, A. Piekarczyk, Performance evaluation of the construction products as a research challenge. Small error–big difference in assessment?. *Bull. Polish Acad. Sci. Techn. Sci.* **64**(4) 675-686 (2016).
27. E. Szewczak, Does Standardisation Ensure a Reliable Assessment of the Performance of Construction Products? *Standards* **2**(3), 260-275 (2022).
28. E. Desimoni, B. Brunetti, Uncertainty of measurement and conformity assessment: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* **400**(6), 1729-1741 (2011).
29. H. Lutz, R. Bayer, Dry Mortars. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley Online Library: Hoboken, NJ, USA, (2015).
30. J. Michalak, Ceramic Tile Adhesives from the Producer's Perspective: A Literature Review. *Ceramics* **4**, 378–390 (2021).
31. L. Baraldi, World production and consumption of ceramic tiles. *Ceram. World Rev.* **31**, 26–41 (2021).
32. European Committee for Standardization (CEN). EN 12004:2001 Adhesives for tiles – Definitions and specifications. Brussels, Belgium, (2001).
33. European Committee for Standardization (CEN). EN 12004:2007+A1:2012 Adhesives for tiles – Requirements, evaluation of conformity, classification and designation. Brussels, Belgium, (2012).
34. European Commission, Summary of references of harmonised standards published in the Official Journal – Regulation (EU) No 305/2011 of the European Parliament and of the Council of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC. Brussels, Belgium, (2019). <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/49237> (accessed 31.08.2022).
35. C. Stancu, The importance of laboratories participation in interlaboratory comparison. Case study: interlaboratory tests on adhesives for ceramic tiles. 13th Conferința de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice. Alba Julia, Romania, 1-3.10.2021.
36. C. Stancu, The 10th edition of interlaboratory tests for adhesives for ceramic tiles – an anniversary edition. In Proceedings of the 7th International Proficiency Testing Conference, Oradea, Romania, 10-13.09.2019; p. 99.
37. M. Coarna, G. Guslicov, C. Stancu, C. Vlad, Interlaboratory test on adhesives for ceramic tiles in the last 5 years. In Proceedings of the 4th International Proficiency Testing Conference, Brasov, Romania, 18–20.09.2013; 17–20.
38. International Organization for Standardization (ISO). ISO 13528:2015 Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison. Geneva, Switzerland, (2015).
39. European Committee for Standardization (CEN). EN 1346:2007 Adhesives for tiles – Determination of open time. Brussels, Belgium, (2007).
40. A. C. Lopes, I. Flores-Colen, L. Silva, Variability of the pull-off technique for adhesion strength evaluation on ceramic tile claddings. *J. Adhes.* **91**(10-11), 768-791 (2015).
41. J. Salustio, S. M. Torres, A. C. Melo, Â. J. C. Silva, A. C. Azevedo, J. C. Tavares, M. S. Leal, J. M. Delgado, Mortar Bond Strength: A Brief Literature Review, Tests for Analysis, New Research Needs and Initial Experiments. *Materials* **15**(6), 2332 (2022).