

户外测试检验加速测试

张恒¹, Michael Crewdson², Ronald L. Roberts², 孙杏蕾¹

(1. 美国 Q-Lab 公司中国代表处, 上海 200436; 2. 美国 Q-Lab 公司, 美国 俄亥俄州 44145)

摘要: 探讨了加速老化测试存在的问题, 阐述了户外暴露测试的重要性, 指出应该利用户外暴露测试来检验加速老化。使用正确的测试程序, 户外暴露测试可以在较短的时间内获得较好的测试结果。采用正确的测试设计、恰当的评估方法、可靠的统计分析及应用参照样品等, 可使测试者确定加速程度及加速测试与户外暴露测试的相关系数, 以确保加速测试结果的正确性。

关键词: 户外老化; 加速老化; 相关性; 评估; 测试设计

中图分类号: TB114.3; TQ317.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2010)03-0105-05

Outdoor Weathering Must Verify Accelerated Testing

ZHANG Heng¹, Michael Grewdson², Ronald L. Roberts², SUN Xing-lei¹

(1. Q-Lab Corporation China Office, Shanghai 200436, China; 2. Q-Lab Corporation, Ohio 44145, America)

Abstract: In this paper, we will discuss the inherent problems that accelerated testing can have, and show techniques that can be used to ensure that the results from the accelerated testing are correct. Outdoor weathering must be used to verify accelerated testing, and it is possible with the correct testing procedure to get meaningful data from an outdoor test in a short time frame. Those techniques include correct experimental design, proper evaluations, control materials, and the use of reliable statistical analysis. These processes will allow the user to determine acceleration and correlation factors and will ensure that the accelerated testing is giving right results.

Key words: outdoor weathering; accelerated weathering; correlation; evaluation; test design

(续前)

2 加速测试与户外测试的关系

2.1 加速测试设计

知道加速测试的缺点后, 可以通过设计加速老化测试程序, 而不是把样品放入任意一台有空的加速老化试验箱进行曝晒。测试设计的基本要点如下:

1) 加速测试条件和循环应该遵循模拟第一、加速第二的准则。

2) 确定加速测试条件的极值。例如, 最高和最低温度、最大辐照度、相对湿度的范围等。

3) 确定材料的响应速度: 当相对湿度从 50% 上升到 100% 时, 材料潮湿的变化速率; 以及向相反方向变化时, 材料潮湿的变化速率。

4) 根据材料达到稳定状态的测试条件来确定最短循环时间。

收稿日期: 2009-10-08

作者简介: 张恒(1972—), 男, 安徽巢湖人, 硕士, 主要从事材料的老化测试工作。

5) 考虑一个不均衡的循环(如SAE J2527)替代重复测试条件(如102/18循环)。

6) 如果一种测试方法可以验证某种结论,测试应该是可重复的。

7) 严酷测试,增加一种测试参数,用于确定加速的限制。

2.2 加速度

当模拟试验没有加速时,可以期望获得 100% 的一致性。当加速作用增加时,很显然一致性也会相应降低。在理想的测试中,希望一致性和加速性之间有直接关系,但典型的情况是有极限的。当加速在一定极限之内时,一致性保持得非常好;但在极限之外时,一致性就会下降得很快(如图3所示)。这是因为其中一个影响因素超出了临界点。

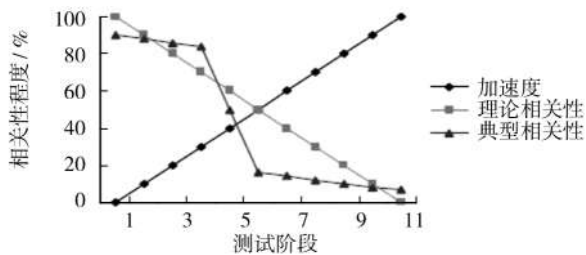


图3 模拟、加速和相关性

Fig.3 The relation of simulation, acceleration, and correlation

2.3 户外老化

为确定一个有意义的时间范围内得到好的数据,在测试开始之前必须正确设计户外测试。户外老化程序也需要一些预先的计划。在开始曝晒之前,试验的目的必须明确。通过给出的以下建议,可以最大程度确保相关性。

- 1) 尽快开始测试。
- 2) 使用很多重复样。
- 3) 经常进行评估。
- 4) 1次试验中至少评估5次。
- 5) 使用控制样或参照样。
- 6) 确定材料老化的基准。
- 7) 通常需要12到24个月。

2.4 样品的排列组合

典型试验材料的变量排列是不均衡的,因此大量原始数据需要删减后分组,得出老化模式。户外

曝晒测试正确的做法是曝晒尽可能多的样品,而且测试越快越好。如果没有进行正确的试验设计,试验结束后收集的多余的试验数据会使测试结果看起来很凌乱。例如对某新测试方法的预期评估,是针对汽车面漆的测试。

颜色:红、蓝、绿、黄、黑、白、灰(7)。

底材:钢、铝、塑料(3)。

粘合剂:粘合剂A、粘合剂B(2)。

颜色涂层:反光的、不光滑的、有光泽的(3)。

外涂层:聚酯、硅树脂(2)。

样品的数量是所有参量的乘积,在本例中 $7 \times 3 \times 2 \times 3 \times 2 = 252$ 。252个样品进行户外曝晒测试被认为是中等规模的测试,但是对于很多研究来说,如果进行实验室加速测试,这组样品的数量就太大了。所以需要考虑减少测试样品量。从以上样品中选取部分样品,计划可能如下:3种颜色、2种底材、1种粘合剂、1种颜色涂层、2种外涂层,总的样品数是 $3 \times 2 \times 1 \times 1 \times 2 = 12$ 。可以先对这个组合进行测试,而且如果测试结果好的话,可以进一步对其它样品进行评估。

2.5 均衡设计

样品的排列组合必须均衡,这样有利于进行有意义的比较。为了得到有意义的结果,应该把单独的结果分组;为了正确地操作,在任何试验中都要标出所有样品的类型。要求如下:

- 1) 每个试验中的每个变量;
- 2) 在每个试验中测试相同数量的样品;
- 3) 在每个试验中曝晒相同的试验周期;
- 4) 自始至终使用相同的评估方法。

评估时间不必一定均匀分布。可以在试验的前期阶段多做几次评估。因为在这一阶段,样品性能可能会发生明显变化。重复样的使用非常重要,很多试验只用单一的样品来表示每个试验变量。避免在试验结束分析数据时,发现没有足够多的样品进行曝晒。

2.6 参照材料

参照材料又称控制材料,是比较加速和户外测试的有效工具。参照材料或控制材料的性能已知,可用于检验加速测试是否产生与户外测试一样的老化

类型。使用参照材料来比较不同的测试或曝晒。只有当加速测试产生与户外测试相同类型的老化时,加速测试的结果才是有效的。以参照材料发生的老化程度为试验的终点,可以判断其它材料的优劣。

参照材料的测试结果可作为标准结果。如果知道户外测试中参照材料达到一定程度的老化需要的时间,那么可以确定达到相同程度的老化实验室设备需要的时间。当达到某种变化所需时间随着不同试验或曝晒而发生变化时,还可以用参照材料的响应来重新设定测试时间长短。

另外一种最实用的方法是同时曝晒1种好的和1种差的参照材料。当试验中只使用1种参照材料时,测试终点时它的老化性能应该位于1组材料的中间位置。即参照材料的性能不应该是最好的或最差的,有时候很难预测,所以更可靠的方法是选用2种参照材料。如果选用1种相对较好的和1种相对较差的参照材料,就会较容易地确定它们的测试结果介于什么位置,而且还可以了解2种参照材料在不同情况下的差别。

讨论用于加速或户外老化测试中的控制或参照材料时,这种材料不是指标准参照材料,如蓝羊毛或聚苯乙烯薄片。参照或控制材料是产品,这种材料经常被测试,或在最终使用环境中这种已知性能的材料已积累大量的试验数据。

2.7 重复试验

通过确保试验的可重复性以证明试验方法的正确性,需要重复试验的数据来显示试验本身内在的可变性。在确信2种材料的性能存在差异之前,首先确认它们之间的性能差异比试验本身内在的差异大。其次,证明试验可以重复。最后,验证另外一个实验室或技术人员是否可以重复操作这个试验是很重要的。

2.8 未知因素

确定和测量在试验中会出现的未知因素。老化测试的一个现实情况是,试验中未知因素可能发生。因此当意外事件发生时,需要作记录并储存数据。有的时候奇怪的数据会显示一种模式。如果在一个试验和另一个试验,或户外与加速试验之间有不同的情况发生,可能意味着发生了不同的老化

模式。

2.9 收集实验数据

正确进行试验,在试验过程中最少保证评估5次。如果最初条件算作1次评估,那么还需要另外4次试验结果,是正确追踪老化进程所需进行的最少次数的评估,遵守以下3个准则。

1) 产品的老化模式。这会保证测试结果的可预测性,只有正确的老化模式才是被接受的。

2) 老化结果必须相同。如果不同的试验中得到不同的老化结果,试验是无效的。如果在户外测试中发现开裂现象,而在加速试验中发现起泡现象,那么就表明发生了错误的老化模式。

3) 必须评估所有已知的老化模式。只评估1种老化模式是不够的。在大多数情况下,多种老化模式并存。保存所有初始数据,特别是当您使用仪器测试颜色变化时。

选择1种最符合需要的评估类型。表5是不同评估类型优点之间的比较。表6中的测量方法是类型分析的一个例子,是针对老化样品的。非破坏性测试适合用于评价表面性能,优点是需要的样品数量少。破坏性测试评估材料的内部性能,但是在评估过程中样品受到破坏,所以在试验开始时需要多准备一些重复样品。

表5 评估方法的比较

Table 5 Comparison of evaluation groups

破坏性的	非破坏性的
增加样品数量	减少样品数量
观察内部性能	只给出表面的数据
客观的	主观的
可变的	不变的

表6 老化评估方法

Table 6 Weathering evaluation methods

破坏性的(内部性能)	非破坏性的(表面性能)
拉伸力	光泽
碰撞性能	颜色
弯曲性能	表观
硬度	
磨损	

2.10 加速因子

在一个确定的试验中针对确定的样品来了解它们之间的关系,首先确定加速因子。确定加速因子的步骤如下:

- 1) 使用时间-老化的曲线图;
- 2) 比较加速和户外测试;
- 3) 检查达到相同老化程度所需时间;
- 4) 用排序法验证或比较平均值;
- 5) 如果结果一样,计算加速因子(AF);
- 6) 加速因子=户外老化时间/加速老化时间。

2.11 数据分析

在老化领域,有2种好的方法来分析数据。

2.11.1 时间-老化曲线图

这种方法只要求绘制出老化结果相对时间变化的曲线图。根据图中绘制的点,可以看出曲线的形状。不是所有的老化都是线性的,事实上大多数老化曲线显示有一个稳定阶段,然后老化明显加速。通过比较相同材料的加速和户外测试的老化曲线,可以确定以下几点:1)曲线形状是否相似;2)可以知道老化机制是否相同;3)试验过程中样品的相关性能是否改变;4)测试过程是否正确。在确定性能差异的试验中最理想的情况是:样品之间的差别较大。样品之间的差别越大,就越容易对它们的相关性能进行排序。

图4和图5中的时间-老化曲线可用于图6中的加速因子的计算。图4、图5和图6中的例子只是说明如何计算加速因子。另外,如果所有样品的加速因子大致相同,那么说明这个比较测试是可取的。如果加速因子是不同的,就说明加速测试不能很好地模拟户外曝晒。

2.11.2 统计分析

所有测试结果都应进行某种形式的统计分析。使用正确的统计分析可以获得如下重要信息:1)测试方法是否正确;2)测试结果是否可靠;3)加速因子的大小。

尽管有很多种统计方法,基于多年老化数据的应用^[3],推荐2种简单但很有效的方法:平均值比较方法(Student *t*),见公式(1);相关系数方法(Spearman's rho),见公式(2)。二者都是ASTM的

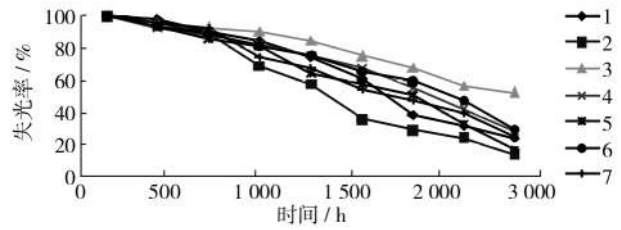


图4 加速试验的时间-老化曲线

Fig. 4 Time degradation curve accelerated test

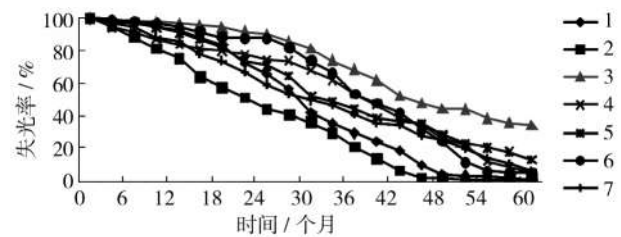


图5 户外试验的时间-老化曲线

Fig. 5 Time degradation curve of outdoor test

氙灯曝晒	佛罗里达户外曝晒
50% 失光率	50% 失光率
1: 1 800 h, 排序 2	1: 30 个月, 排序 2, AF 12:1
2: 1 250 h, 排序 1	2: 24 个月, 排序 1, AF 14:1
3: 3 000 h, 排序 7	3: 45 个月, 排序 7, AF 11:1
4: 2 250 h, 排序 5	4: 40 个月, 排序 5, AF 13:1
5: 2 100 h, 排序 4	5: 36 个月, 排序 4, AF 13:1
6: 2 500 h, 排序 6	6: 42 个月, 排序 6, AF 12:1
7: 1 900 h, 排序 3	7: 33 个月, 排序 3, AF 13:1

图6 加速因子的产生

Fig. 6 Acceleration factor creation

G03 标委会推荐的,可在 ASTM G169 标准中查到^[4]。

1) 平均值比较

直接比较2组数据:

一个试验与另一个试验之间的不同之处?

两个样品性能有何不同?

产品比较试验:

新的产品比旧的产品好?

是否有重大改进?

Student *t* 试验:

确定2个平均值 x_1, x_2

确定2个标准偏差 S_1, S_2

样品个数 N_1, N_2

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\left(\frac{(N_1 - 1)S_1^2 + (N_2 - 1)S_2^2}{N_1 + N_2 - 2}\right)\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right)}} \quad (1)$$

这种统计方法的主要优点是,它的应用不受样品数量的限制,所以没必要要求2次试验的样品数量必须相同^[5]。在每个试验中,当用于比较1种材料、1种颜色,或1种类型时,这种统计方法是最佳的。

2) 排序数据

按照性能等级排列样品。

选择可测量目标数据:失光率达到50%的时间、按最大差别排列、按试验结束的时间排列、用于确定加速测试是否可以很好预测真实时间。

Spearman 相关系数:

2组排序数据相减;

将差值平方,然后再求所有平方的和 $\sum D^2$;

计算样品的个数 N_1, N_2 。

$$R_s = 1 - \frac{6(\sum D^2)}{N(N^2 - 1)} \quad (2)$$

在这种统计方法中,允许评为相同等级,但是必须使用半级数值进行计算。这种统计方法只有在2个试验中的曝晒样品个数相等的情况下才适用。当评估2个试验中的多种颜色或多种材料时,这种统计方法是最佳的。

2.12 最佳测试

老化最佳的测试方法是进行几个户外试验和几个加速试验,利用上面提到的统计方法确定结果最真实的测试方法。表7是户外和加速测试现行技术可能性的列表。

不同的户外曝晒场用以保证测试出所有可能发

表7 测试选择

Table 7 Testing opportunities

户外曝晒场	加速测试
热,湿,紫外线	氙灯
很热,干,紫外线	荧光紫外
高温	太阳光跟踪聚能装置
污染	紫外线和盐雾的循环测试
海边	
寒冷	

注:如果材料的配方发生变化,应该重新验证测试的曝晒条件。当材料发生了变化了,它对曝晒条件的反应也随之发生变化。在曝晒新材料时要使用控制样品,并重复曝晒。

生的老化模式。

表8显示1种可能会一致的户外和加速测试程序。在本例中,材料是一种汽车外部面漆,显示光泽和颜色变化。制造商希望材料性能的保质期是5 a。材料最初的检测显示老化模式可由改进的SAE J2527测试来模拟。新的设想是降低涂层生产的费用,确定用实验室测试来检验新的便宜的配方是否与现有产品具有相同的耐候性。

表8 测试程序举例

Table 8 Testing program example

	户外	加速
曝晒场	佛罗里达	氙灯
光源	5°,朝南	日光过滤器
测试时间	60个月	3 000 h
评估间隔	每3个月测1次	每250 h测1次
评估性能	颜色、光泽、外观	颜色、光泽、外观
样品大小	300 mm × 150 mm 的测试板	75 mm × 50 mm 的测试板

3 结论

户外测试是检验加速测试的基础。户外测试和加速测试可以同时进行,再加上合理的评估及统计分析,可以增加加速测试结果的可靠性。实验室加速测试在开发新产品领域,对于研究者来说是最有效的方法之一。但是为了降低出现错误结论的风险,还需要真实的户外基准数据。必须用户外测试来检验加速测试。

参考文献:

[1] ASHER Louis B. 老化样品或材料评估中排序的使用和评估数据之间的比较[G]//ROBERT J Herling. 非金属材料的老化测试. 1996.

[2] ASTM G113, 非金属材料老化测试中术语的定义[S].

[3] FISCHER Richard M. 光照和水喷淋试验一系列研究的结果[G]// KETOLA GROSSMAN. 有机材料的加速和户外老化测试. 1994.

[4] ASTM G169, 老化测试基本统计方法应用的指导[S].

[5] FREUND John E. 现代基本统计方法[M]. 美国: Prentice Hall, 1974. (续完)