

材料和产品大气暴露与人工加速试验相关性的探讨意见

梁星才

(广州电器科学研究所 510300)

摘要 本文以应用人工加速气候与自然或实际大气暴露试验的实例,说明研究两者相关性的可能性和实际应用意义,并概述高分子材料进行人工加速和湿热自然大气暴露的对比结果,分析探求人工加速气候与自然或实际大气暴露试验两者相关性的主要因素。

关键词 大气暴露 加速试验 相关性

Research on correlation of the artificially accelerated test of material and products with the weathering exposure tests

ABSTRACT This article describes the possibility and the applicable meaning of the research on correlation artificially accelerated test of material and products with the weathering exposure tests are explained by way of some examples. Results of the artificially accelerated tests and the natural damp-heat weathering exposure tests of macromolecular material are comparatively surveyed. Analyzed the main factors, which by research on correlation of artificially accelerated test with the natural weathering exposure tests should be consider.

KEYWORDS weathering exposure accelerated test correlation

1 概述

材料和产品自然大气暴露与人工加速相关性的研究工作一直是国内外从事环境试验研究人员关心的“热点”问题,自然大气暴露试验能真实反映各种环境因素对材料或产品的影响,但它的试验周期太长,气候条件也有不稳定的情况,一般需要几年的时间甚至更长;人工气候加速试验可以在较短的时间内获得试验结果,且由于试验条件可以严格控制,因此试验的重现性也较好,当前新材料发展迅速,生产和使用部门也较迫切的希望对新材料的耐久性能较快的评价,甚至预估使用寿命。在实践中也常遇到两种意见,一是希望“人工气候加速试验与自然大气暴露试验有简单的变换系数”,甚至以简单的人工试验结果就可推断“使用寿命”;另一种认为人工气候加速试验与自然大气暴露试验无相关性。此两种意见均有片面性,前者是将复杂的问题简单化;后者则将人工气候加速试验的意义完全否定了。本文系按长期的实践和试验研究的结果,就材料和产品自然大气暴露与人工加速相关性的问题,提出一些观点共同商榷。

2 探求人工气候加速试验与自然大气暴露相关性的实际意义

此方面我们首先以两个实际事例予以说明如下:

2.1 湿热带电工产品的湿热试验方法和技术要求在标准制订中的应用

我国环境技术始于热带电工产品的研究和标准制订,也曾开展人工气候加速试验与自然大气暴露相关性的研究,曾取得下列研究成果:

a. 湿热试验方法

湿热试验方法经研究后确定如图 1 所示,它与 IEC68-2 现有的 Db 交变湿热试验方法基本一致,可以很好保证试验的重现性;按此种高温阶段为 40℃ 试验方法,试品在升温阶段会产生一定的凝露,但并不很严重,与代表性电工产品进行典型亚湿热、湿热地区的室内自然条件 2 年潮湿季节的观察和测试

结果相吻合,此种条件对材料和产品会产生水蒸气的扩散、水份吸附和渗透的作用机理;而当用高温阶段为 55°C 的交变湿热试验方法时,则发现虽然可以缩短试验周期,但歪曲了湿热自然大气的环境因素和作用机理,因温差大,在升温阶段使热容量大的产品如重量较大的电机在升温阶段产生大量凝露水,并积存于底部,导致产品的绝缘性能严重下降,因此 55°C 的交变湿热试验条件在湿热带电工产品标准中未予采用:

b. 检测项目及检测条件

按电工产品可靠运行的要求,首先必须保证绝缘性能良好,根据大量实际使用调查,使用单位运行时均以产品能否达到 $U/1000$ 或 0.5 (U —产品的额定电压)兆欧,作为允许投入运行的标准,它可确保产品可以投入可靠运行,经过上千台电机等产品的人工湿热试验也证实了这一结果,因此检测项目也选定为绝缘电阻和耐电压及产品基本性能测试为基本项目。

按我国亚湿热、湿热地区 100 个城市的环境条件统计,最潮湿月份出现最高相对湿度 $95\sim 98\%$ 时的温度为 $22.5\sim 27.5^{\circ}\text{C}$;而进行湿热交变试验时,产品的凝露主要出现在升温 and 高温高湿阶段,在不同阶段绝缘电阻测试的结果差异很大,尤其是受表面状态影响显著的外壳防护等级较低的产品(见表 1),在低温高湿阶段经过 4~6 小时后凝露基本消失,它与自然湿热环境出现最严酷的条件相当,因此测试条件也选定了低温高湿阶段经过 4~6 小时的条件。

C. 试验周期的选择 and 对比关系

按典型亚湿热、湿热地区的室内自然条件对代表性电工产品进行 2 年潮湿季节的连续测量,出现的最低绝缘水平,与人工加速湿热试验 21 周期(按图 1,并在低温高湿阶段 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$;相对湿度 $95\sim 98\%$ 下测量)的试验结果基本一致。即得出了“对产品绝缘性能的考核,21 周期的人工交变湿热试验相当于湿热带自然条件出现的最严酷的条件”的结论,按此结论,我国热带电工产品的标准也作了相应的修订,严格规定了如图 1 的试验方法和低温高湿的测量条件,试验定为 21 周期,提高了试验耐电压的标准到 85% 的原始额定值,绝缘电阻值仍定为 $U/1000$ 兆欧。

d. 缩短试验周期的方法

上述确定的 21 周期的湿热试验为产品鉴定试验条件,实际执行中仍太长,采用提高到 $55\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的条件,前面已提及因凝露太严重歪曲了作用机理而予否定。根据大量试验结果分析,电工产品在湿热试验过程中绝缘电阻的变化难以单一的数学公式表达,经对大量产品的绝缘电阻试验数据(1000 台以上电机等产品)进行分布频数的统计后,得出产品的绝缘电阻考核标准提高为 3 倍值即 $R_H \geq 3U/1000$ 兆欧,试验周期缩短到 10 周期,其与 21 周期 $R \geq U/1000$ 兆欧相比较,造成的误差率仅为 2.14% (表 2),在工业试验中属可接受的范围,在我国热带电工产品标准的进一步修订中即采用了此结论意见,达到了缩短试验周期的目的。

经以后国内外湿热带电工产品的实际使用调查证实,我国热带电工产品运行基本是可靠,且试验条件也逐步简化,这与上述相关性的研究工作和标准制订依据较充分密切相关的

2.2 防腐电工产品的试验方法和技术要求标准制订中的应用

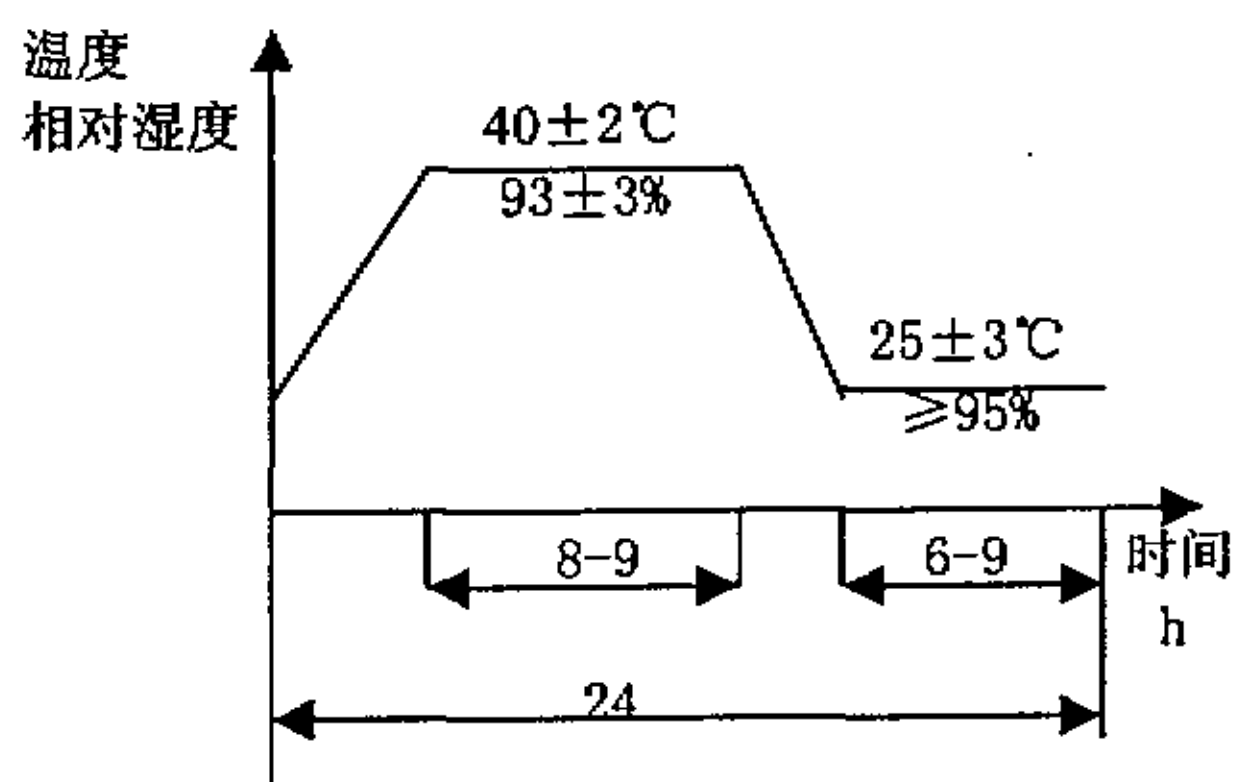


图 1 热带电工产品湿热试验方法

相对湿度: 升温 $\geq 95\%$; 降温: $\geq 85\%$

为适应化工、冶金、矿山等腐蚀介质严重的环境使用，70~80 年代我国开发了化工防腐电工产

表 1 在不同湿热试验阶段电机绝缘电阻

测量结果比较		
电机规格	高温高湿阶段	低温高湿阶段
12KW 同 * 定子 步发电机 专子	0.2 0.05	1.7 0.4
1.9 KW 电枢 直流电机 定子	2.5 4.0	7.0 25
30KW 异步电动机	1.8	3
*注:若按高温高湿阶段的测试,该产品为不合格;按低温高湿阶段的测试,该产品则合格		

表 2 缩短试验周期提高绝缘

电阻标准误差统计				
绝缘电阻倍率	2	3	4	5
偏严误差率 %	1.96	1.96	3.38	3.56
偏宽误差率 %	0.356	0.178	0.178	0.178
总误差百分率 %	2.32	2.14	3.56	3.74
*注:缩短到 10 周期不合格的误差;偏宽误差率是指 21 周期不合格,缩短到 10 周期合格的误差;统计产品超过 1000 台。				

品, 各类腐蚀环境的腐蚀介质的情况很复杂, 防腐电工产品为通用型产品, 不可能按各类介质分别制造, 按使用调查表明, Cl_2 介质的腐蚀最为严重, 在制订相应的腐蚀试验方法标准, 原选定为以 Cl_2 气体为腐蚀介质, 浓度为 5mg/L; 每週期的温湿度条件类似于图 1, 但高温高湿阶段为 8h, 并在此阶段通入 Cl_2 气, 按此方法进行 10 周期的试验。可以确保各类防腐型电工产品的可靠使用, 但对制造生产带来很大的麻烦, 产品的结构用增强结构密封, 表面油漆涂料对腐蚀介质也不很敏感, 但各类电镀或不锈钢结构紧固件均难以通过此种条件的试验, 必须采用沉孔胶腻子密封的结构, 生产中需特殊设计和加工, 通用性差, 制约了防腐电工产品的生产。后经研究分析 SO_2 为较普遍的腐蚀介质, 采用 SO_2 气体浓度为 17.5 mg/L 浓度取代上述 Cl_2 气, 其余试验条件不变(等效于 DIN50018 标准), 试验仍为 10 周期, 以代表性的 6 种不锈钢件(表 3)的典型实际化工腐蚀环境 ((广东某硫酸厂的氯磺酸工段——属强

表 3 不锈钢材料人工加速和腐蚀环境暴露腐蚀等级比较

不锈钢材料	试验条件			
	Cl_2 气体 10 周期试验	SO_2 气体 10 周期试验	氯磺酸工段暴露 1 年	亚硫酸钠车间暴露 1 年
1Cr18Ni9Ti	4	3	4	3
0Cr18Ni12Mo2Ti	4	1	2	2
Cr2Mo3	4	1	2	2
Cr13Si4N6	4	4	4	4
00Cr20Ni25MO5	3	1	1	1
Cr18Ni20Mo3Cu3	4	1	2	2
说明	按防腐蚀电工产品实际使用要求, 不锈钢材料在腐蚀过程主要产生点状的腐蚀情况确定如下分级: 1 级---无腐蚀点(优良); 2 级---有个别腐蚀点(良好); 3 级---有少量腐蚀点(合格); 4 级---密布腐蚀点(不合格)			

属蚀环境;亚硫酸钠车间---属中等腐蚀环境,环境条件参数从略)进行对比试验,由两种人工加速腐蚀试验和实际腐蚀环境暴露的对比可见(表 3,并参见附图 1~4),对不锈钢材料 Cl_2 气 10 周期的试验偏于严酷,按此试验条件难以选材;而 SO_2 气体 10 周期的试验与强腐蚀环境暴露 1 年的结果相接近。根据上述结论,我国防腐蚀电工产品的试验方法标准改为 SO_2 的试验,它们的紧固结构件也改为不锈钢件,在生产中广泛推广,使产品结构简化,生产的通用性提高,并深受使用厂的欢迎,按此条件为宝钢炼铁厂等提供的防强腐蚀型电动机,使用已达 10 年,防护性能仍良好。

由上述两项实例表明,分析作用机理,探求合适的人工加速试验方法、週期和检测项目及检测条件,求取与自然或实际大气环境的对比关系,并在产品的标准中采用,具有非常实用和显著的技术经济意义。

3 高分子材料老化试验及对比关系

塑料、涂料、橡胶等高分子材料当前发展迅速,以塑代钢已在很多产品如汽车、家用电器等中作为发展方向迅速扩大范围使用,但高分子材料易受大气因素尤其是在户外环境中的太阳辐照、淋雨、温度、湿度等因素的影响产生老化,如何探求人工加速气候试验与典型自然环境的相关性是当前各方面十分关心的议题,当前国内对于人工气候加速试验方法主要采用氙灯/淋水(氙灯光源光谱见和紫外线/冷凝(也称 Q-U-V)两种方法(前者等同于 ISO4892 .2; 后者等同于 ISO4892 .3, 条件见表 4),前者模拟全日光的光谱,作本节中对此两种试验与典型亚湿热自然大气暴露相关性的问题分述如下。

表 4 日光辐照人工气候加速试验条件

试验方法		光源	温度 $^{\circ}\text{C}$	相对湿度%	光照/淋水时间	光照/冷凝时间
氙灯/淋水		300~890nm	63 ± 3 黑板温度	65 ± 5 或 50 ± 5	102min 光照 /18min 淋水	
紫外线 /冷凝	UV-B	280~380nm 波 峰值 313nm	光照:70、60 冷凝:50、40	100%, 试品 凝露		8h/4h 4h/4h
	UV-A	300~420nm 波 峰值 340nm				

在本文中提及的 Q-U-V 试验的条件一般为光照 70°C ,8h; 冷凝 50°C 4h 和 UV-B 光源;氙灯试验 $550\text{W}/\text{m}^2$,黑板温度 $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$;相对湿度 $65 \pm 5\%$;喷水周期 18min/102min(喷水/不喷水时间)的条件。

3.1 对不同类型的材料不可能有简单的单一的变换关系

由于人工加速试验仅模拟并强化了对材料影响的主要环境因素,还不可能完全模拟自然环境因素,而且不同材料对光谱的吸收及对温度、湿度、凝露、淋雨等因素的效应不完全一样,因此对不同类型的材料如塑料、涂料、橡胶人工加速试验与自然环境暴露的对比关系也不完全一致,按目前的试验结果,各类材料进行上述两种人工加速试验时大致需要的周期如下:

粉末涂料: 240~300h, 耐候性差的粉末涂料经 48h 的氙灯或 Q-U-V 试验,即可判定(表 4); 油漆涂料: 一般需 500~1000h; 而塑料、橡胶材料需较长的试验周期,一般人工加速试验需 1500~2000h 甚至更长才能确切判定它们性能的优劣,耐候性较差的普通聚丙烯 Q-U-V 试验需经 860h 它的抗拉强度才降到原始值 50%(图 4),塑料试验中最敏感的是断裂延伸率也需经 650~800h,才出现降到原始值的

50%, 以抗拉或抗压强度为评定指标, 人工试验时间需更長, 橡胶材料也有类似情况。涂料均较薄, 它的性能评定一般均以表面失光、色差、粉化进行评价, 因此试验的周期可较短, 而粉末涂料因其涂层不及油漆涂层致密, 故评价时间可较短; 而塑料和橡胶主要需考核它们的机械性能的变化, 不仅是表面而且包括材料内层性能的变化, 因此就需较长的周期。

表 4 几种涂料光泽下降到原始值 50%的时间,h

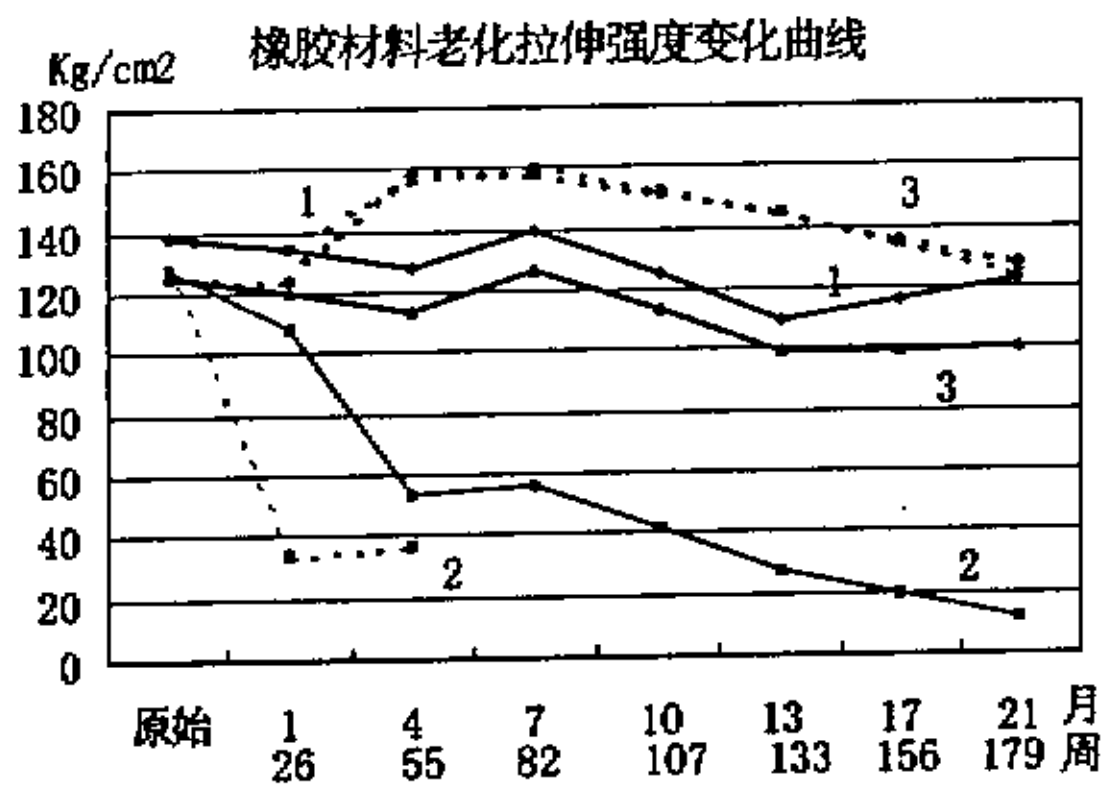
试验条件	涂料名称				
	P	V	U	PL	E
广州户外	13498	1056	768	12240	840
大气	555d	41d	32d	510d	45d
Q-U-V 试验	410	285	255	270	48
氙灯试验	825	275	345	----	----
说明	P--丙烯酸漆; V--过氯乙烯漆; U--皱纹聚氨酯漆; PL--耐候聚酯粉末涂料; E--环氧粉末涂料				

表 5 几种塑料延伸率下降到原始值 50%的时间,h

试验条件	塑料名称			
	PP	PPc	PEh	AS
广州户外	8760	6480	5760	8760
大气	365d	270d	240d	365d
Q-U-V 试验	2000	850	2600	2200
氙灯试验	800	600	进行中	进行中
说明	PP--增强聚丙烯; PPc--耐候聚丙烯; PEh--高密度聚乙烯; AS--丙烯腈苯乙烯共聚			

3.2 不同的评价指标有不同的评定结果和对比关系

对于材料的不同使用要求,也往往有不同的性能指标要求, 而各种材料的不同指标无论人工加速试验或自然环境的暴露其变化规律也往往差异很大, 如天然橡胶它在两种试验条件下试验抗拉强度变化均较快(图 2), 但伸长延伸率仍能保持一定的水平(图 3), 塑料试验中延伸率的指标最敏感, 表 6 中几种塑料的断裂延伸率虽已下降到原始值的 50%, 但经 2000h 以上两种条件的人工加速试验, 抗拉和抗弯强度仍能保持较高的水平。



1、丙烯酸酯橡胶 2、天然橡胶 3、丁腈橡胶—— 大气暴露试验 —— QUV 试验

图 2 三种橡胶材料 Q-U-V 试验和广州户外大气暴露抗拉强度的变化

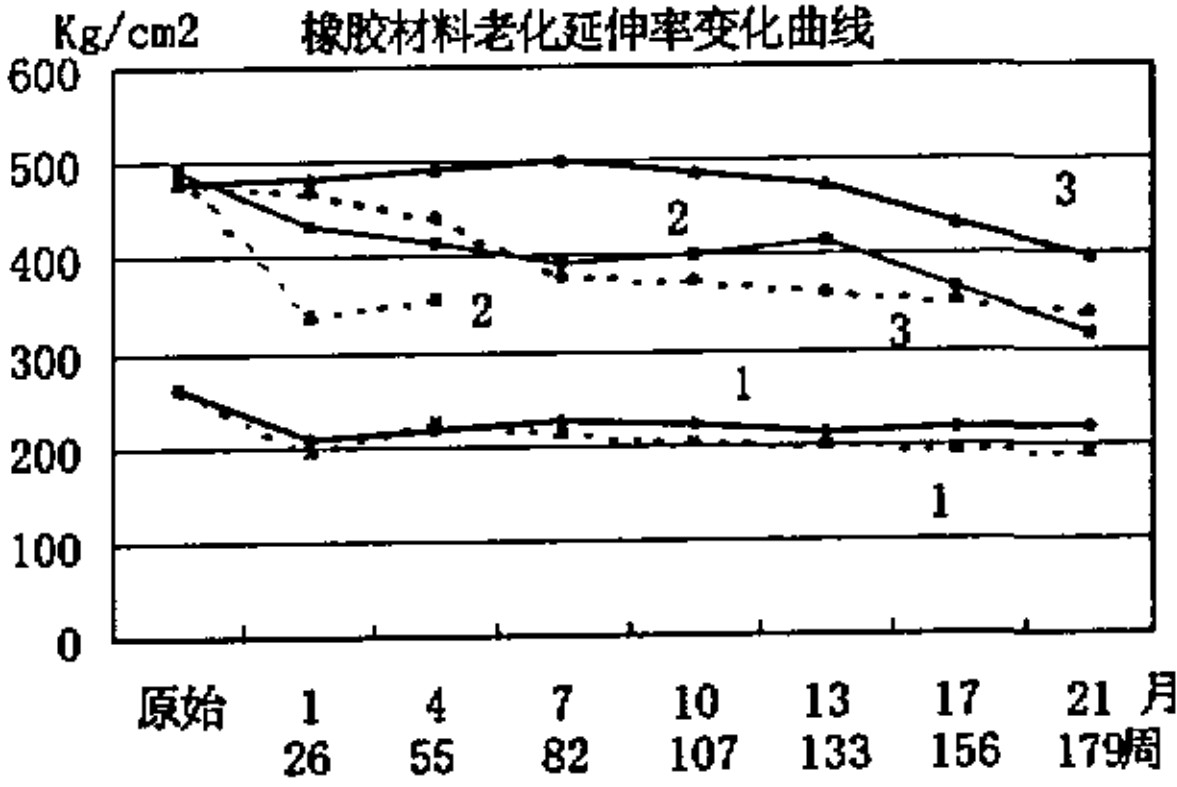


图 3 三种橡胶材料 Q-U-V 试验和广州户外大气暴露断裂延伸率的变化

3.3 人工加速试验与自然大气暴露的相关性

广州是较典型的亚湿热环境,具有较高的相对湿度、降雨量,太阳辐照总量和气温,兼有城市污染大气的影 响,它的主要气候参数指标:温度:年平均 23.5℃,年极端最高 36.4~37℃,年极端最低 4.0℃;相对湿度:年平均 76~78%,出现相对湿度>70%的月份数 8.5 月;年平均降雨量: 1622mm,年总辐照总量: 4293MJ/m,年总日照时数:1163h。

由前述的说明对于材料的人工气候加速试验与自然大气暴露要求得简单合一的变换关系甚至变换系数是不可能的。但人工试验首先能明显的鉴别材料耐候性的优劣,对同一大类材料如粉末涂料、油漆涂料,塑料中同一大类型的品种如聚丙烯类,其耐候性定性的排序与自然大气暴露的结果基本相符。并按长期大气暴露的数据和结果作对比,可得出有实用价值的对比关系,粉末涂料在人工加速老化试验中其性能变化虽较快通过两种人工加速试验 240~500h 后,光泽率保持率可在原始值 50%以上(图 4),且色差和粉化性能也可达到良好级别的品种,在广州大气中暴露 7 年后仍能保持良好的防护性能(附图 5);而普通装饰性环氧-聚酯粉末喷涂料在人工加速试验中经 48h(图 4)的试验后光泽率保持率已降到原始值 50%以下,且有明显的色差和粉化,用此涂料喷涂的空调器外壳经广州暴露 1 年后即产生明显的变化,底金属也开始锈蚀,以后锈蚀越加严重,完全失却防护作用(附图 6);而经人工加速试验 2400h 仍能保持良好机械强度的改性耐候聚丙烯塑料(图 5)它的制品(电机外风扇)在广州大气中暴露 11 年后仍能保持良好的机械性能(附图 7),反之,经人工加速试验在 860h 它的冲击强度已降低到原始值 50%以下普通聚丙烯品种(图 5),广州自然大气暴露 1 年内,冲击强度已降低到原始值 50%以下,以后逐渐下降,到 5 年后完全丧失强度,用手轻轻即可剥下一块(附图 8)。根据上述试验依据,目前已在空调器室外机和小电机的生产中广泛应用,并作质量控制指标,具有显著的技术经济意义。按海南加积试验站(典型湿热条件)的试验结果,它对高分子材料的老化影响甚于广州。

必须指出某些效应如产品涂装结构件的边缘腐蚀效应,在材料的人工加速试验中不会发生,但在产品结构件的大气暴露中会很明显的产生,环境条件越严酷,此现象越严重,它由底金属腐蚀,并导致局部涂层剥落(附图 9、10)对产品的实际防护性能产生严重的影响。须引起重视,并也说明大气暴露试验的必要性。

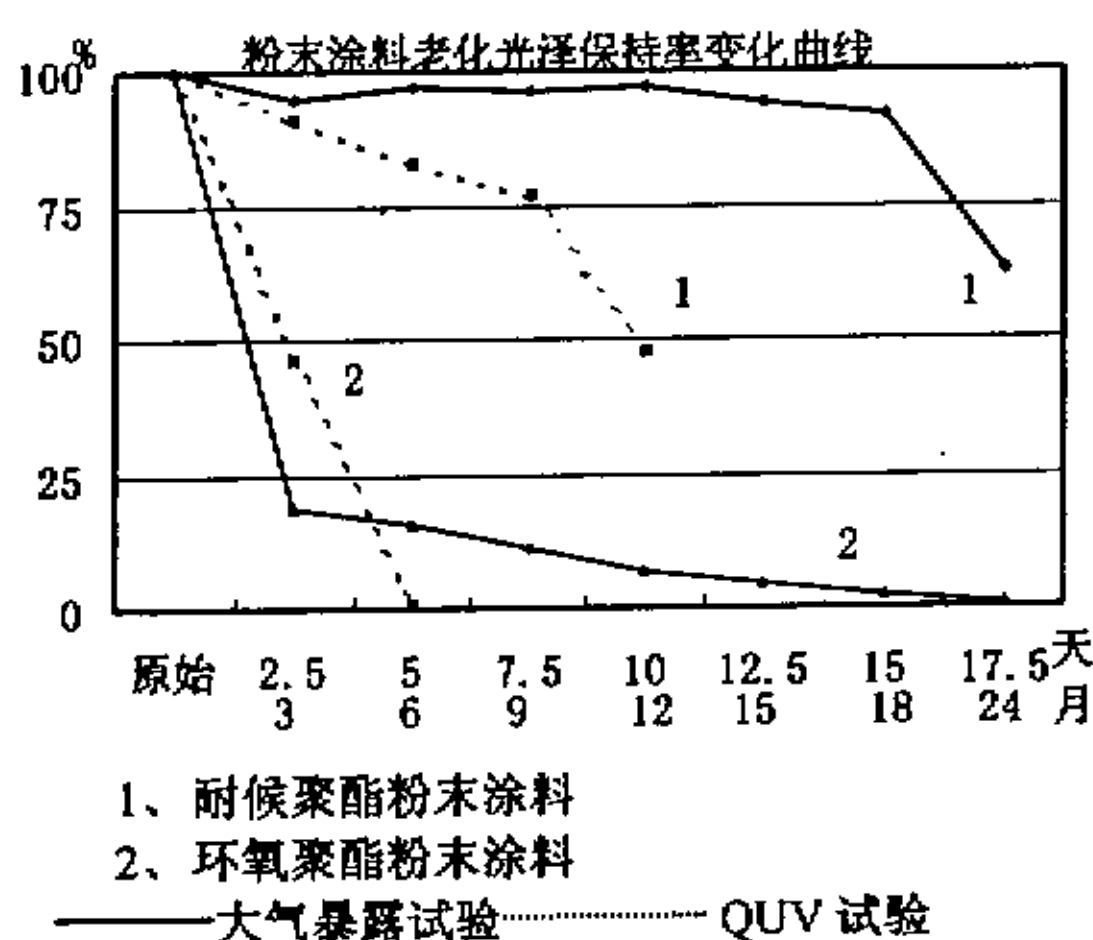


图 4 典型的粉末涂料人工加速与广州大气暴露对比试验比较

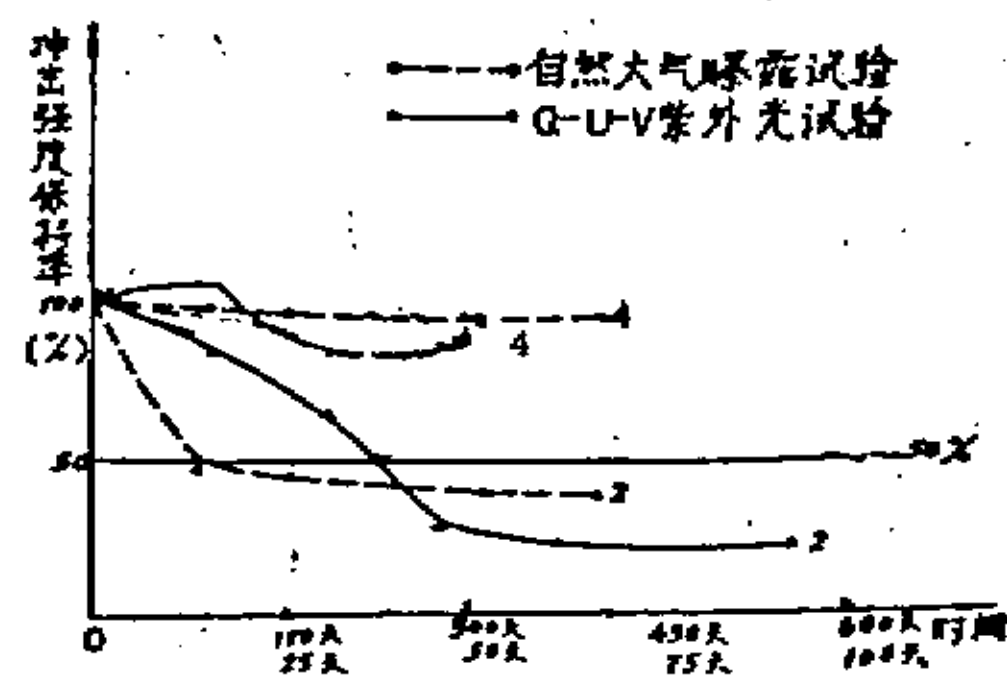


图 5 两种典型聚丙烯塑料人工加速广州大气暴露对比试验比较

图中：2. 增强聚丙烯
4. 黑色增强聚丙烯（北京）

关于 Q-U-V 试验与氙灯试验及它们与自然大气比较,有不同的试验参数如温度、光源、时间等参需进行系统的试验,且此方面的工作仍在进行中,本文中祇提出初步意见共商榷,氙灯试验由于其模拟全日光,其作用机理与自然条件较接近,因此对于新型材料的试验还是应采用此方法进行,但其设备和试验费用均较高;从目前积累数据分析, Q-U-V 试验对材料评价的定性分析与氙灯试验基本上尚相符,与自然大气暴露也有一定的对应关系,而其设备和试验费用显低于前者,对于已有一定依据的质量控制试验,还是很适用的。

关于新型高分子材料在产品实际使用中寿命的预估,也是较为复杂的议题,能够建立各种材料在人工加速试验或大气暴露中性能变化的数学模型,以较短的试验时间能推断和预估寿命是较理想的,但它是理论的推算,也还需长期暴露或运行的实践数据验证,今后也需努力探求;而对于已积累了长期大气暴露数据和使用寿命的同类材料进行相同人工条件对比试验,对于新型材料使用寿命的预估,也可作为行之有效的方法。

4 探求人工加速试验与大气暴露相关性的主要因素

为探求人工加速试验与大气暴露相关性可按下列程序考虑进行:

4.1 分析材料或产品的特征及其使用性能要求及相关的标准

材料使用于不同产品及不同的部位,其性能往往有不同的指标要求,不同的产品其使用寿命和耐久性指标也不一致,如汽车和家用电器一般耐久使用寿命按 10~12 年考虑;建筑结构和重大工程装备需更长的耐久使用寿命

4.2 确定材料或产品的使用环境条件范围相应的环境参数和分析作用机理

根据 IEC 和我国标准,按温度-湿度分区,我国可分为湿热、亚湿热、暖湿、寒湿、寒冷、干热 6 个气候区(附图 11),并兼有高原、干热沙漠、海洋和工业腐蚀环境,不同环境对材料和产品的作用机理也不一致,如寒冷地区,腐蚀及老化影响显然不如湿热、亚湿热地区严重,但对材料的冷脆影响就明显,曾出现在耐湿热性很好的丙烯酸涂料,在寒冷地区暴露,出现严重的开裂现象,根据材料和产品的实际使用范围,选定典型的大气暴露试验点;

4.3 选定合适的人工加速试验方法、试验参数、周期

其关键是既要达到加速的目的又不歪曲实际使用条件的作用机理,并保证试验条件的重现性和稳定性,材料的腐蚀或老化受综合环境因素的影响,随着技术发展,国际和国内也重视发展综合或组合环境试验方法,使试验方法进一步完善,如 IEC 和我国均发展了 Kb 盐雾试验(盐雾和湿热试验组合)方法,ISO 和 ASTM 均发展了塑料自然大气太阳跟踪聚光加速试验方法,ASTM 最近也发展了紫外线/喷水试验的方法等,原有的试验方法也在不断完善中,在试验方法中往往有不同的参数,有的材料对某些参数如温度很敏感,选择过高的参数会影响作用机理的变更;而试验周期需考虑考核指标的要求和材料在实际使用过程的性能变化而确定,对于进行机械性能试验的项目试样无法重复使用,需保证足够周期的试验,以保证达到试验目的;

4.4 材料和产品合适的性能评定项目和指标的选定

各类材料均有多项性能检测项目,前述已提及不同的性能在试验过程将有不同的变化规律,求得的变换关系也不一致,因此性能评定项目和指标的选定是十分重要的,对于泛用材料尽量测试多项指标,有一定使用范围的材料,需根据产品的特点和实际使用的功能要求,仔细分析确定,如汽车涂料属高档次的产品,它的表观质量指标应高于其他产品,它的保险杠所用的塑料冲击强度理应作为主要评

定性性能指标;作为密封结构用的橡胶材料,与弹性相关的延伸率和硬度应作为主要评定指标,目前正在发展中的硅橡胶等有机材料高压绝缘子,除机械强度外,它的表面放电特性应列入评定指标。

目前对于某些材料项目的评定指标限值,往往取原始值的 50%,当确定其明确的使用对象后可按实际使用要求而合理制订。

由于探求人工加速试验与大气暴露相关性试验工作是十分细致的,工作量大、周期长,试验中应避免试样制作和测试条件等造成的误差,也应充分利用现代的测试手段,对材料在试验过程中的内部结构变化和附加产物进行微观的分析,以进一步确定两种试验的作用机理是否一致。

5 结语及讨论意见

a.人工加速试验与自然或实际大气的暴露的对比关系较为复杂,不可能对不同的材料或产品求得简单合一的对比关系或对比系数;

b.按实际的使用要求,选择合适的试验方法和性能评定指标,求取某一类材料的人工加速试验与自然或实际大气的暴露的对比关系也是必要和可能的,并有显著的实用意义,今后仍应长期努力和探求的;

c.自然或实际大气环境的暴露试验是制订人工试验方法和推断使用寿命的依据,今后仍应长期坚持,并应发展数据库,建立典型材料人工加速和自然暴露性能变化的曲线,为新材料的评定提供参考比对依据;

d.人工加速试验方法也需不断发展和完善,使其能更好模拟加速自然环境的作用机理,也为探求人工加速试验与自然或实际大气的暴露的对比关系提供有利条件。

参考文献

- [1] 电工产品湿热试验方法研究总结报告;
- [2] 湿热带中小型电机研究总结报告;
- [3] 户内外防腐蚀中小型电机研究总结报告;
- [4] 涂料、橡胶、塑料紫外线/温度、湿度/冷凝人工加速试验方法环境技术 1990 4;
- [5] ASTM G154 Standard Practice For Operating Light -And Water -Exposure Apparatus (Fluoresce and UV -Condensation Type) Exposure Of For Nonmetallic Materials
- [6] ISO4892.1~4《塑料实验室光源暴露试验方法》1994
- [7] 机械工程手册(第二版)基础卷“设备环境技术”篇 1997
(文中附图略)