

氙灯暴露试验良好再现性的保证

How to Get a Good Reproducibility of Xenon Lamp Exposure Tests

文 | 中国电器科学研究院 张志勇

摘要: 本文针对氙灯暴露试验方法,重点分析了在样品准备和氙灯暴露试验过程两方面影响试验结果再现性的因素,结合当前的设备技术水平,介绍了在这两方面保证试验结果良好再现性的措施,并进一步提出了未来在氙灯暴露试验标准完善以及设备设计改进方面的设想和建议。

Abstract: This paper analyzes the facts that may influence the reproducibility of xenon lamp exposure tests, especially in the specimen preparation and exposing process. Allowing for the state of arts, the means to get a good reproducibility are introduced in terms of the above two fields. Furthermore, some suggestions are given to make perfectly the exposure testing standards as well as to improve the design of the test equipment.

关键词: 氙灯暴露试验; 重复性; 再现性

Key words: Xenon lamp exposure; repeatability; reproducibility

1 当前氙灯暴露试验的再现性简述

测量结果的重复性和再现性是衡量一种检测方法好坏的指标之一,是检测领域极为关注的问题,也是业界广泛研究的对象。重复性和再现性的定义,在不同的机构发布的文献中大同小异,但针对不同的关注对象,有称测量结果的重复性和再现性,有称测量方法的重复性和再现性,有称测量仪器的重复性等等,在JCGM200:2008《通用计量术语及定义》(VIM)中对测量结果的重复性和再现性定义如下:

重复性,在相同测量条件下,对同一被测量进行连续多次测量所得结果之间的一致性。这些重复性条件包括:相同的测量程序,相同的观测者,在相同条件下使用相同的测量仪器,相同地点,在短时间内重复测量。

再现性(复现性),在改变了的测量条件下,同一被测量的测量结果之间的一致性。可改变的条件包括:测量原理,测量方法,观测者,测量仪器,参考测量标准,地点,时间。

在很多测量方法的重复性和再现性研究中,一般仅涉及被测量的直接测量过程,环境条件由于不是影响结果的主要因素,往往被简化或省略。但是当环境条件成为测量方法的主要参数,或测量过程包括环境试验的时候,情况就会复杂得多,尤其是后者。

氙灯暴露试验就是一种典型的环境试验,它是当前评价材料耐候性试验中提供的环境条件最全面、技术最先进、应用最广泛、最有代表性的试验室气候老化试验方法。相对户外暴露试验来说,氙灯暴露试验的条件是可控的、可再现的,利于进行材料或产品的研发试验、质量控制。很遗憾的是,在当前的技术条件下,氙灯暴露试验的条件也是在一定程度上可控、可再现的,并不十分令人满意。事实上,到目前为止,研究表明,暴露试验的再现性普遍较差。要获得不同暴露试验的量化数值结果的一致性,尤其困难,例如色差、光泽、拉伸强度等。

ASTM G03技术委员会(气候老化和耐久性专业委员会)在1985年至1992年之间组织过一次联合试验,内容为测量PVC塑料带暴露后的光泽保持率,各试验室之间结果差异很大;另一方面,这次试验也表明,一系列材料在光源暴露之后的性能排序,例如, $A_G > B_G > C_G > D_G$ (A_G 、 B_G 、 C_G 、 D_G 分别为材料A、B、C、D的光泽保持率),在不同试验室之间具有非常好的再现性。

通常,针对仪器设备只提重复性,但对氙灯老化仪这种较复杂的试验设备来说,笔者认为提再现性更合适,因为不同于一般简单的测量仪器,氙灯运行时,其内部的易耗件、易损件导致运行条件变化较大,而且氙灯暴露试验时间一般较长,对

相邻的两次试验来说,要保证相同的氙灯内部条件几乎不可能,因此,不能说试验时采用了同一台氙灯试验设备,就说试验条件是重复的,而只能归于再现性的条件,也就是说条件改变了。

2 氙灯暴露试验的一般过程

氙灯暴露试验一般过程如下:

2.1 试样准备,包括选择和制备试样、以及试样的状态调节;

2.2 初始检测,暴露试验前对选择的性能项目,如颜色、光泽等进行测量;

2.3 暴露试验,将试样暴露在恒定或周期性重复的环境条件下,该环境条件的各参数如辐照度、温度、湿度等在氙灯暴露试验设备中通过程序进行控制,试样暴露至规定的试验持续期(duration);

2.4 取出试样进行状态调节(必要时);

2.5 最后检测,并分析暴露试验前后性能值的变化,从而评价试验样品的耐候性或耐光性。

根据需要,还可能进行中间检测。整个过程如图1所示。

从整个试验过程看,主要分为试样准备、暴露试验、性能检测等环节,其中性能检测是试验总结果的直接测量过程,不同的性能项目一般都有标准试验方法,因此这个环节是一个完整的测量过程,其重复性和再现性在相应方法中都有研究,本文不进行讨论。本文重点对试样准备和暴露试验两个环节的可变因素进行分析,并提出如何控制这些可变因素的措施,尽可能获得重复的试验条件,从而得到试验结果良好的再现性。

3 氙灯暴露试验良好再现性的保证——样品准备

3.1 试验样品的基本要求

样品的尺寸应符合性能测试标准的要求,像颜色、光泽、

色牢度等常规项目,一般都规定了试样的最小面积,面积太小,会导致仪器无法测量,或导致目视评价产生偏差。有的项目如拉伸强度、悬臂梁冲击强度等还严格规定了试样的尺寸。

氙灯暴露试验一般要求试样平整,至少暴露表面是平整的,这样才能保证试验时暴露表面上的不同位置与氙弧光源的距离是一样的,如果暴露表面是曲面的或呈阶梯状,势必导致暴露表面上的不同位置与氙弧光源的距离不一样,从而引起辐照度的差异,因为辐照度与上述距离的平方成反比。以美国亚太拉斯生产的Ci4000氙灯老化仪为例,Ci4000的光源距样品表面的正常距离为324mm,表1列出了该试验仪分别运行ISO 4892-2:2006或SAE J1960 OCT2004标准时,正常位置、比正常距离短5mm处、比正常距离长5mm处三个位置的辐照度,从表中可见,三个位置处辐照度差异还是较大的,运行SAE J1960 OCT2004标准时,比正常距离短5mm处、比正常距离长5mm处两个位置的辐照度都已超出偏差范围,(当然,也存在该标准的偏差范围不合理的因素),可见保证样品平整的重要性。

另外,样品表面的平整也是光学性能项目如颜色、光泽等测量的基本要求,否则会导致测量不准。

3.2 试验样品的一致性

试验样品的一致性评价试验结果的重复性和再现性最基本的条件,许多的重复性和再现性评价中采用的试样是相同的(同一个试样或同一组试样),这样可以最小程度地避免样品的差异带来的影响,但氙灯暴露试验属于破坏性试验,试样不能在后续试验中继续使用。不同时间进行的试验或同时但不同设备进行的试验只能采用不同的样品(非同一个样品或同一组样品),如果这类试验用于评价重复性和再现性或用于对比性质的时候,保证试验样品的一致性就至关重要了,如果样品不一致,进行试验就毫无意义。

对于涂层试验样品的制备,一般采用实际使用的底材,如金属板、塑料板、水泥板、木板等,为了保证试样的一致性,首先,

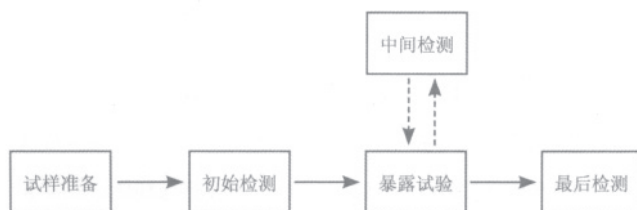


图1 氙灯暴露试验过程示意

表1 离光源不同距离处的辐照度差异

标准	辐照度 (W/m ²)		
	正常位置 (标准要求)	比正常距离 短5mm处	比正常距离 长5mm处
ISO 4892-2: 2006	60±2 (300~400nm)	61.90	58.20
SAE J1960 OCT2004	0.55±0.01 (340nm)	0.567	0.533

要使用同样的底材,这样试验时底材对涂层的影响才可能是一致的,例如试验过程中试样的热传导特性、潮气的吸附特性、变形特性等,特别是塑料底材,其中的添加剂有可能向涂层表面迁移直接影响结果的评价;其次,要采用同样的涂敷工艺、同样的干燥条件和时间、同样的涂层厚度等。

塑料试验样品的制备,一般采用模塑的方法,试样的质量与模塑过程参数,如温度、压力、时间等的控制有很大关系,也取决于操作人员的技术熟练程度,试样的均匀性、致密性对老化结果影响很大,因此对模塑过程必须进行很好的控制。

样品表面颜色的均匀一致性对色牢度的评价很重要,如果各种颜色混杂在一块试样上,那么单独评价其中某一种颜色时很难评价准确,因为试样上其他颜色区域的反射光会和待评颜色区域的反射光一起进入人的眼睛,导致人的颜色感觉失准。

最容易保证试验样品一致性的方法是采用同一批次的样品,因为同一批次的样品制作时的工艺参数、条件、设备状况、操作人员一般都是相同的,从而使可能导致样品之间差异的因素降低到了最小。

3.3 样品的状态调节

氙灯暴露试验标准对试样在暴露前是否要经过状态调节并无一致的要求,但试样在制备出来后至暴露试验前贮存的环境条件和时间最好进行规定,特别是对于对比性质的试验。

在性能检测前,无论初始检测、中间检测还是最后检测,有些性能项目例如力学性能对状态调节是有严格要求的,这时候要按相关标准的要求对试样进行状态调节,否则会导致试验结果的差异。

有些材料储存在黑暗中颜色也会发生改变,特别是暴露试验之后。这种情况下,在暴露试验后,只要样品表面干燥了就要立即检测颜色或评价外观,而不要进行状态调节。

4 氙灯暴露试验良好再现性的保证——暴露条件的控制

4.1 氙灯暴露试验条件

氙灯暴露试验的环境条件是通过程序来控制的,一个程序就是一个完整试验的控制过程。该过程的环境条件可以是恒定的,也可以是周期性重复的,周期性重复的环境条件每个试验

周期包括若干个试验段。恒定试验条件或试验周期某一试验段的试验条件是通过选择以下若干条件并设定其值(适用时)来确定的:

光照,由照射到试样表面的氙弧光的光谱能量分布(SPD, Spectral Power Distribution)和氙弧光的辐照度(irradiance)决定;

温度,包括试验箱内温度(Chamber Temperature)、黑标准温度(BST, Black Standard Temperature)或黑板温度(BPT, Black Panel Temperature);

相对湿度;

喷水。

下面分别讨论暴露试验时这些参数可能的变化因素及其控制措施。

4.2 氙弧光的光谱能量分布

氙弧光的光谱能量分布决定了光源的质,是氙灯暴露试验最重要的参数,目前的氙灯试验设备中氙弧光的光谱能量分布一般是通过氙灯和滤光器的组合来实现。氙灯的管筒和滤光器一般由玻璃制成,在使用过程中自身也会老化;氙灯的两极运行中温度很高,两端会慢慢变黑;管壁和滤光器上还会被杂质沾污。这些因素都会导致氙弧光谱能量分布的改变,如图2所示,图中曲线1为某一氙灯组件的原始光谱能量分布,曲线2为该氙灯组件使用一段时间之后的光谱能量分布,显然两者存在差异,虽然运行过程中,辐照度在340nm处控制在 $0.55\text{W}/\text{m}^2$,但其他波长处辐照度已经有了变化。这必然会在一定程度上影响暴露试验的结果。

为了保证试验良好的再现性,必须减小这种变化的影响,可以采取下列措施:定期清洁灯管和滤光器以去掉粘附的杂质,

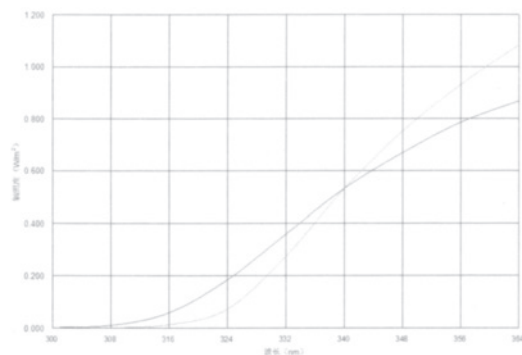


图2 光谱能量分布改变的示例

并检查是否有变色如发白、模糊、变暗等现象,如果存在上述现象,应更换灯管和滤光器,此外,无论是否出现上述情况,都应按照制造商或标准规定的时间更换灯管组件。

4.3 氙弧光的辐照度

氙弧光的辐照度和辐照时间决定了氙灯暴露试验中试样接受的辐照量,氙灯暴露试验的持续期目前主要有以下三种控制方式:试验时间、辐照量、参考物质或试样达到某一规定的性能值。在这三种方式中,保持辐照度的稳定都是非常重要的,在采用试验时间控制时,辐照度在试验期间如果有变化,则试验样品实际受到的辐照量就会有差异;在采用辐照量来控制时,如果辐照度控制不稳定,会导致试验时间的差异,而这直接导致试验样品经受其他环境应力如热、水气作用时间的差异;采用参考物质或试样达到某一规定的性能值控制时,情况就变得复杂,性能的改变是环境因素:光、热、水等综合作用的结果,而且不同材料对不同环境因素的敏感性也不一样,所以,当采用这种方式控制而导致试验时间变化时,其原因是多方面的,但辐照度的变化始终是应予首要考虑的。

辐照度的控制不准确,主要是由于辐照度或氙灯功率的测量系统发生了变化,例如光学部件受到沾污或老化,辐照度测量电路的参数漂移、氙灯功率的测量电路参数漂移等。减小这些变化的措施有:定期清洁光路受光部件表面;按制造商或标准规定的时间间隔定期校准氙灯功率测量电路和辐照度测量电路;定期更换光路关键部件如滤光片(其作用是允许特定波长范围的光通过),在检查时发现异常如存在腐蚀、斑点等现象,也应给予更换。

4.4 温度

氙灯暴露试验中采用的黑板温度计或黑标准温度计是一种特殊结构的温度传感器,其表面涂敷了一层黑色专用涂层,该涂层对光的吸收和反射性能直接影响测量出来的温度示值,由于该涂层也会老化,表面状况会发生改变如失光、开裂等,从而影响温度示值的改变。另一方面,黑板温度计、黑标准温度计和箱内温度计的电路参数会发生漂移,导致温度示值的不准。

为了保证温度控制的准确,应定期清洁黑板温度计或黑标准温度计表面并抛光,如果涂层出现裂纹、脱落等现象,则要更换温度计。此外,还要定期检查温度传感器示值是否准确并

校准。

4.5 相对湿度

目前氙灯老化试验仪中已经很少采用干湿球的方式测量相对湿度,而是采用电阻式传感器(湿敏电阻)或电容式传感器(介质变化电容器)来测量。这些传感器的护罩应定期清洁,以保证空气自由流通,传感器的参数也会发生漂移,要定期检查和校准。

4.6 喷水

氙灯暴露试验中经常采用喷水来模拟淋雨的效果,不同的设备实现喷水的方式会不同,即使同型号的设备在不同的时间也可能产生不同的喷水效果,例如,正常情况下,喷出颗粒很小的雾状水珠,但当气压不够时,则会喷出较大颗粒的水滴;另外,现行标准一般未规定喷水的温度,因此喷洒水温是一个不控制的参数,依赖于试验室的供水系统。可见水喷洒在试验样品上的形状、压力、温度都是变量,无疑会导致试验结果的差异。这些项目要经常检查并保持稳定。

喷水的另一个关键指标就是水质,水质差会导致样品表面形成斑点和沾污,直接影响性能评价。在氙灯暴露试验标准的发展过程中,对水质的要求一直在提高,当前多数标准对喷洒用水的一般要求如下:

总溶解固体(TDS, Total Dissolved Solids)含量小于 1×10^{-6} ;

硅(silica)含量小于 0.1×10^{-6} 。

保障上述要求的水质并不容易,一般要采用反渗透和离子交换的水处理工艺来制备,日常运行时需要定期对产水设备进行检查和维护。

5 利用标准物质对氙灯老化仪进行监控

在氙灯暴露试验中经常使用标准物质,常用的有蓝色羊毛标准织物和聚苯乙烯标准塑料片。这些标准物质的某种性能改变在特定的试验程序中与受到的辐照量之间有一种稳定的对应关系。因此,可以利用标准物质对氙灯老化仪运行是否正常运行进行监控。

在ISO 105-B06:1998条件3规定的方法中,用ISO蓝色羊毛标准6褪色到灰色样卡3级,相当于色差 E^* (CIELAB)

等于 4.3 ± 0.4 时来控制试验的结束或一个试验周期的结束。而这一手段同样可以用来监控氙灯老化仪是否运行正常,在这个试验程序下,ISO 蓝色羊毛标准 6 的色差 E^* 变化到 4.3 ± 0.4 时需要的辐照量正常为 $280\text{kJ}/\text{m}^2@420\text{nm}$,当监控结果的实际辐照量与上述值相差明显,说明氙灯老化仪某些运行条件发生了改变,应查找原因。

在标准 SAE J2527 和 SAE J2412 中,可以利用聚苯乙烯标准塑料片来监控氙灯暴露试验设备是否运行正常,聚苯乙烯标准塑料片是美国汽车工程协会(SAE)规定使用的一种标准物质,是一种特制的透明聚苯乙烯塑料片,其暴露后的 b^* 值与经受的光辐照量有确定的关系,表 2 是批次 8 聚苯乙烯标准塑料片的性能规范。

如果聚苯乙烯标准塑料片的试验结果超出了规定的范围,则说明设备的条件控制出现了问题,应查找故障。

顺便指出的是,表 2 的性能规范是美国汽车工程协会组织的联合试验得出的,这种试验都是按标准程序精心设计的,但从表中数据还是可以看出来,数据的分散性较大,差异最大的在最后一行,辐照量为 $505.6\text{kJ}/\text{m}^2$ 时,采用扩展紫外线滤光器条件的 b^* 值上下限之间相差 1.89,而采用日光滤光器条件的 b^* 值上下限之间相差达到了 4.18,可见,氙灯暴露试验的再现性还有很大的提升空间。

需要注意的是,不同批次的标准物质,其性能规范一般有

差异,而且该性能规范只适用特定标准规定的条件,例如表 2 适用 SAE J2527 的条件,但不适用 ISO 4892-2 等其他标准规定的条件。而且,不同厂家生产的标准物质,有可能在某一标准规定的试验条件下表现出一致的性能变化,但在另一标准规定的试验条件下不一致。

6 设想和建议

氙灯暴露试验是一项较复杂的试验,单就暴露过程而言,可变因素就很多,包括主要的条件参数光谱能量分布、辐照度、温度、相对湿度,还有一些标准未规定的参数如试验段之间转化的条件和时间、箱内的循环风速、喷水水温等,限于现在的技术水平,上述因素都可能导致试验结果的再现性不好,即使试验按相关技术文件的要求进行了很好的控制,仍常常得不到满意的结果。在试验标准和设备的技术水平上都有待提高完善之处,以下是笔者的一些设想和建议。

6.1 完善基于性能的标准

氙灯暴露试验标准目前都向着基于性能的方向发展,摒弃了过去基于设备的规定,这无疑从一个基础的层面打开了允许竞争、促进试验设备技术进步的大门,具有积极意义。但同时要看到氙灯暴露试验的复杂性,在标准由基于设备转向基于性能的过渡阶段,标准的制定应该考虑更全面、更详细,原来基于设备的一些规定不能简单地省略,而一些默认的条件应该补

表 2 批次 8 聚苯乙烯标准塑料片在 SAE J1960 和 SAE J2527 条件下的性能规范

辐照量 ($\text{kJ}/\text{m}^2@340\text{nm}$)	反射法 Δb^* 的 95% 容许区间 SAE J1960 和 SAE J2527 表 C1 光谱扩展紫外线滤光器			反射法 Δb^* 的 95% 容许区间 SAE J2527 表 C2 光谱日光滤光器		
	下限	目标值	上限	下限	目标值	上限
31.6	0.86	1.04	1.22	0.59	0.89	1.20
63.2	1.65	1.84	2.03	1.05	1.56	2.07
94.8	2.25	2.49	2.73	1.45	2.03	2.61
126.4	2.78	3.04	3.30	1.84	2.53	3.23
158.0	3.25	3.54	3.83	2.28	2.96	3.64
189.6	3.79	4.11	4.43	2.44	3.35	4.26
221.2	4.16	4.60	5.04	2.77	3.75	4.73
252.8	4.62	5.10	5.57	3.14	4.21	5.27
284.4	5.10	5.64	6.19	3.35	4.50	5.65
316.0	5.46	6.09	6.73	3.79	4.93	6.06
347.6	6.08	6.68	7.28	4.10	5.48	6.87
379.2	6.54	7.21	7.88	4.07	5.78	7.50
410.8	7.06	7.78	8.50	4.50	6.27	8.03
442.4	7.38	8.27	9.15	4.77	6.65	8.52
474.0	7.90	8.77	9.64	4.89	6.72	8.44
505.6	8.43	9.38	10.32	5.00	7.03	9.18

充为标准的要求,以尽可能缩小不同厂家生产的设备在设计原理、结构、实现方式上的差异带来的影响。例如,试样的安装方式目前主要有两种,一种安装于围绕光源的转架上,一种是平放于光源下试验箱的底部,两种方式会带来试样区域辐照的均匀性、喷洒水在试样上停留的时间等方面的差异,标准应对这些方面做出相应的规定。

箱内循环空气主要是用来控制温度,其实,循环空气流速除了对温度有影响外,还有对试样的吹蚀作用,对试样表面实际相对湿度的影响,对试样表面喷洒水的风干效果等,限于现在的技术水平,现行标准对试验箱内的空气流速都未做出规定,而 IEC 60068-2 环境试验方法标准一般都对空气流速有要求,这是氙灯暴露试验标准应予完善的地方。

现行氙灯试验标准对试验段之间过渡阶段的条件也无要求,如温度变化速率、转化时间等都没有规定,实际试验时,这些参数完全依赖于使用的设备,不同设备的这些参数可能差异较大,这也是氙灯试验标准应考虑补充的方面。

与上面提到的问题相关联的是试验室环境条件,试验室空气的温湿度条件对上述的试验箱内的循环风速、温度变化速率、试验段转化时间等都有影响,因此,相关标准或技术规范也应结合氙灯老化仪的技术状况对试验室的环境条件要求作出适当的规定。

6.2 采用新技术提高氙灯试验设备条件参数控制的稳定性

在试验设备的技术方面,虽然现在的氙灯暴露试验设备能够对辐照度进行自动控制,但也存在以下不足:局限于对某个单一波长(如 340nm、420nm)的光或某一特定波长范围(如 300nm~400nm、300nm~800nm)的光的辐照度进行测控,不能提供氙弧光谱中除控制的波段以外的其他波长光的辐照度值。但当今的技术已能够实现氙弧光的全光谱范围辐照度的测控,可以选择全光谱范围内任何波长或波长范围的光进行监控。因此,在未来的氙灯试验设备上,希望尽早采用这一技术,这样就可以自由选择感兴趣的波长或波长范围作为控制点,有针对性选择材料敏感的 UV 波长直接控制,同时可以提供全光谱范围内氙弧光的辐照度数据,对于基于性能的标准,方便用户确认其所选择的滤光系统是否符合标准要求并能够准确知道何时需要更换滤光器,以控制光谱能量分布的改变在允许的范围内。

辐照度测控系统的稳定性和耐久性也是亟待改进的地方,目前有些型号的氙灯需要频繁地校准功率和辐照度的测量系统,就是因为其电路参数容易漂移或光学部件的老化。校准虽然能一定程度地控制辐照度测量系统的变化,但毕竟是一种调整手段,而且会中断试验的连续性,带来额外的影响。如果能在测量系统电路参数及光学部件的设计和选材上采用新的技术来提高其稳定性和耐久性,则会带来根本性的改变:不再需要频繁地中断试验进行校准;可以更有信心地采用试验时间或辐照量来控制试验持续期,而不需要依赖标准物质来验证辐照度的准确性。

参考文献

- [1]. ISO4892-2:2006, Plastics — Methods of exposure to laboratory light sources — Part 2: Xenon-arc sources [S]
- [2]. ISO11431:2004, Paints and vanishes — Artificial weathering and exposure to artificial radiation — Exposure to filtered Xenon-arc radiation [S]
- [3]. ISO 105-B06:1998, Textiles — Tests for colour fastness — Part B06: Colour fastness and ageing to artificial light at high temperatures: Xenon arc fading lamp test [S]
- [4]. JCGM 200:2008, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) [S]
- [5]. ASTM E 691-09 Standard practice for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method [S]
- [6]. ASTM F 1469-99 (2010) Standard guide for conducting a repeatability and reproducibility study on test equipment for nondestructive testing [S]
- [7]. SAE J1960 Revised OCT2004, Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Water-Cooled Xenon Arc Apparatus [S]
- [8]. SAE J2527 FEB2004, Performance Based Standard for Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Xenon-Arc Apparatus [S]

作者简介

张志勇,中国电器科学研究院高级工程师,主要从事工业产品和材料的环境适应性研究。对实验室气候老化试验有多年实践经验和较深入的研究。