综 述

美国太阳反射镜步进应力加速老化试验

李迪凡^{1,2},张凯^{1,2},张燕¹,符朝旭^{1,2},朱玉琴^{1,2}

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039;

2. 重庆市环境腐蚀与防腐工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘 要:为了应对降低聚光发电(CSP)成本带来的挑战,研发新型的低成本反射镜材料,包括金属 聚合物反射镜。通过将太阳反射镜暴露在紫外光下,利用试验应用方法和统计推论技术,定量评 估和改进太阳光反射镜在紫外光下与失效机制相关的使用寿命。将利用超加速环境系统评估由 紫外暴露加速老化导致的多种性能退化模式。由于样品数量、试验条件、性能退化和失效模式等 原因,试验结果可用于深入推导失效机制、关联物理参数、服役寿命和不确定性。在有必要利用高 级方案和统计推论的复杂情况下,建议采用步进应力加速老化试验方法。 关键词:步进应力加速老化试验:太阳反射镜:超加速环境系统:使用寿命预测

DOI:10.7643/issn.1672-9242.2014.04.021

中图分类号:TB114 文献标识码:A

文章编号: 1672-9242(2014)04-0106-06

Step-stress Accelerated Degradation Testing for Solar Reflectors

LI Di-fan^{1,2}, ZHANG Kai^{1,2}, ZHANG Yan¹, FU Zhao-xu^{1,2}, ZHU Yu-qin^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: To meet the challenge of reducing the cost of electricity generated with concentrating solar power (CSP), new low-cost reflector materials are being developed, including metalized polymer reflectors. By being exposed solar reflectors to UV-light, we used the application of testing methods and statistical inference techniques to quantitative evaluate and improve service lifetime of solar reflectors associated with failure mechanisms, which are exposed to UV-light. We will take advantage of the Ultra Accelerated Weathering System (UAWS) to assess various degradation patterns caused by accelerated aging because of exposing to UV. On account of numbers of samples, test conditions, performance degradation, failure patterns and other reasons, the test results may be used to further deduce failure mechanisms, associated physical parameters, service lifetimes, and uncertainties. In necessary and complicated circumstances, we can use advanced planning and statistical inference, and propose step-stress accelerated degradation testing (SSADT) methods.

KEY WORDS: step-stress accelerated degradation testing; solar reflectors; ultra accelerated weathering system; service lifetime prediction

收稿日期: 2014-05-15;修订日期: 2014-06-24

Received : 2014-05-15; Revised: 2014-06-24

作者简介: 李迪凡(1976—),男,湖南人,高级工程师,主要研究方向为装备的环境适应性。

Biography: LI Di-fan(1976-), Male, from Hunan, Senior engineer, Research focus: environmental adaptability of the equipment.

1 概况

1.1 聚焦太阳能

聚光发电技术的商业化需要有低成本且能在户 外使用环境下维持 25~30年较高光学性能的先进 光学材料^[1]。太阳能反射镜包括在槽、塔、碟和线 性菲涅尔系统中使用时能维持大于 95% 的镜面反 射率,及锥角的要求都取决于系统工艺。

1.2 聚光发电反射镜耐久性试验

NREL 利用多种耐久性试验来帮助开发和确认 先进反射镜,多种设定条件的反射镜户外试验是最 优的长期试验,然而由于聚光发电反射镜的设计使 用年限只有 25~30年,因此这些试验具有时间终止 性^[2]。需要了解反射镜在加速试验中的已知和未 知失效机制以缩短试验时间,如此可在短时间内发 展并验证先进的理念。标准加速耐久性试验最初是 将反射镜暴露于比其正常所处的干燥气候环境大得 多的光、热和湿度应力水平下。中性盐雾(NSS)或 镀铜加速乙酸盐雾(CASS)试验可额外提高应力^[3]。 先进反光镜的耐污损和可清洁性是让研究者们越来 越感兴趣的一个主题。

1.3 在特殊情况下用于聚合物反射镜的紫 外辐射

聚合物材料反射镜和镀银反射镜易受环境影响 导致其性能退化,其失效机制与太阳光谱中的紫外 光有关。Jorgensen 等人的试验结果说明了紫外光 对聚合反射镜的影响。

1.4 超加速环境系统

为了快速测试和验证太阳光反射镜在紫外光下的性能和耐久性,采用了一种独特的加速试验设备——超加速环境系统。该系统是一个户外环境系统,如图1所示,其利用菲涅尔反射镜聚焦自然光中的紫外线,聚焦后的强度是自然光的50~100倍。该系统与当前加速暴露箱相比,可显著提高单位时间内的紫外辐射量^[4]。该系统对自然光中的紫外光有较高保真度,同时可减弱其中的可见光和红外光,能维持可接受的样品暴露温度。



图 1 超加速环境系统 Fig. 1 UAWS at NREL

1.5 加速老化试验和寿命试验

要确定聚光发电反射镜的失效机制,根据初始 试验将反射镜样品暴露于不同温度和强度下的超加 速环境系统中。样品的镜面和半球反射率按照规定 的时间间隔测量,以跟踪反射镜的退化性能。预期 的测试结果范围从性能无退化到反射镜完全失效 (反射率低于给定的失效临界值)。如果发生突然 失效,可以应用加速寿命试验(ALT)技术,如果性能 下降可测量,可以应用加速性能退化试验(ADT)技术。ADT 依靠性能退化数据代替失效数据。多重 恒定应力 ADT 和 ALT 可用于产品的寿命评估,单 恒应力 ADT 可用于确定其是否满足特定耐久性标 准。把样品置于特定强度的光下,一个恒定的应力 水平,作为试验的第一部分,这是在第二应力下(较 低或较高光强)测量样品性能退化速率的保证,可 利用步进应力加速性能退化试验和推论。

1.6 基于物理学的先进统计推论

评估使用寿命的关键在于确定性能退化的物理 机制,同时定义一个对相似样品有关联加速因子的 耐久性试验,由此估计产品的使用寿命或确定持续 时间。例如试验中的光强是其自然使用条件光强的 两倍,则其自然条件下的寿命相当于试验时间的两 倍。确定了性能退化模式后,可用由物理现象推导 出的方程拟合。

为了建立这种技术,先进的 ALT 和 ADT 方法 明确依赖自然环境应力的性能退化模式和物理推 导,此外,还包括寿命数据的可能性分布,所以评估 的不确定性会存在于一组样品的数学表达式里。通 常在做自然环境条件下的寿命预测时,至少需要 2 个不同应力下的试验,内插或外推到自然环境条件 下。步进应力方法是一种包含2个或多个应力水平 的特殊单应力试验方法。

文中将讨论反射镜暴露于超加速环境系统中的 预期失效方式,定义了失效,并在第2部分对主要性 能退化模式进行了分类;在第3部分对物理失效试 验方案和失效分布试验进行了描述;在第4部分描 述了在几个引起主要性能退化模式的环境中可能出 现的试验结果;在第5部分提出并表述了步进应力 统计推论方法的应用。

2 部件老化/失效试验

2.1 反射镜失效

当正在进行试验中的某个反射镜性能超过了预 定的极限值时,通常以反射率较初始值下降 10% 为 界限,超过 10% 就认为该反射镜失效。关于美国能 源部与新能源计划相关的聚光发电计划,其目标是 (对于反射镜来说)使用 30 年后仍能保持 95% 的镜 面反射率。半球反射率的极限值也可用于定义失 效,将在下文进行讨论。

2.2 主要性能老化/失效模式

对于暴露于紫外光下的反射镜失效机制,有4 种主要性能老化模式:无失效、突然失效、性能逐步 失效和磨合模式,如图2所示。



图 2 4 种主要的劣化/失效模式

Fig. 2 The four primary degradation/failure patterns

 1)无失效:反射镜在加速试验过程中不出现可 测量的性能老化。特别的、成熟的或有品质保证的 反射镜在试验过程中不可能出现可测量的性能老化 或失效。如果在高温下太阳辐射的等效累积大于 30年,这表明反射镜的设计满足暴露于紫外线下的 失效机制。

2)突然失效:反射镜发生很小甚至没有发生性 能老化,一段时间后性能迅速下降并超过预定极限 值。这种情况下,构成反射镜材料的结构可能随时 间发生了缓慢的老化,但并没有影响半球反射率。 在某一时间点,结构材料的老化超过了临界值,此时 反射镜的老化就表现出球面反射率或镜面反射率的 老化,反射率速变的这段时期称为损耗失效期。可 靠性试验中的一个主要目标就是保证损耗期的出现 尽量延后,使用户在产品的使用期限内可以不用考 虑失效^[5]。

 3)逐步性能失效:反射镜的性能依据一种模式 下降,直到性能老化到极限值以下。

4) 磨合模式:有些反射镜在初期可能会发生性 能老化,上下波动,随后按照上述3种模式中的一种 变化。早期的寿命行为并不能代表反射镜的长期性 能变化。

3 基于物理学的统计模型

通常装置每个基于物理学统计模型的相关失效 机制都可以被描述并整合成一个更加容易理解的失效。超加速环境系统可以施加多种不同的温度和不 同强度的光照,可用于揭示产品与这两种应力因素 的失效关系^[2]。

对于金属镀膜反射镜材料,性能退化与 $(I_{UV})^n$ 和 exp $(-E_a/kT)$ 成比例,其中 n 近似为 $1^{[7]}$ 。 I_{UV} 代表太阳光谱中紫外光部分的强度,n 是与材料有关的常数, E_a 是与材料有关的活化能,k是波尔兹曼常数。有证据表明,对于玻璃材料,n小于 1。

在性能老化曲线可测量的情况下,根据曲线的 形状可洞悉性能老化的基本机制。在了解了物理机 制或物理进程后,可更好地进行外推^[8],讨论了可 靠性研究和案例,并提出了各种形状曲线的统计模 型,如图2所示。例如,基本的线性模式、指数模式、 幂次和对数模型通常都被用于描述有相似性能老化 模式的产品。

当反射镜在一种特定的试验环境下较易受某种 失效机制的影响,且需要评估产品的可靠性。在这 种情况下,至少需要安排3个样品以确定失效分布。 此时似然函数可与性能老化的物理模型结合起来。 SSADT,MSCADT或MCSALT可被利用。

4 试验

4.1 方案

两种主要方案:物理失效试验和失效分布试验。 超加速环境系统中能放置的试验样品数量有限,可 根据研究问题范围的大小确定。物理失效试验所需 每种样品的数量较少,所以可以同时对多种类型样 品开展试验。失效分布试验是在样品经过物理失效 试验后,并有了足够的表征,确保超加速环境系统运 行后开展的试验。

对于物理失效试验,每种反射镜都准备了2组 各3件边长为2.25 cm的正方形样品,试验包括初 始镜面和球面反射率测量。系统利用自然光将样品 暴露在比自然光强度高100倍的紫外光下。对反射 镜的镜面和球面反射率按周期进行测量,每个周期 大约相当于在太阳光下暴露1~2年。在自然环境 下暴露30年大约等效于在试验环境下4个月,这与 每年的气候条件和持续时间有关。

装置可靠性中的许多物理现象均高度依赖温度。在超加速环境系统的两个样品台上,每个都放置3件样品,且冷却到不同的温度,通常是30℃和60℃。这是 MSCADT 和 MCSALT 的试验方案。

如果性能的下降可测量,系统的聚光在试验中 可降低至使用环境的 50 倍,以获取性能退化与太阳 辐射强度之间的关系。这是 SSADT 试验方案,同样 也是试验几个月大约等效于多少年。失效分布试验 只需要1种样品,但需占用整台系统,试验中根据物 理失效试验结果,可设定1种温度或2种不同的温 度。

4.2 分析和统计推论

试验有4种与性能老化或失效模式相关的预期 结果,不同的模式被应用于不同的结果。如果没有 出现失效,则暴露于紫外光下的失效机理认为反射 镜通过该试验。如果样品在寿命初期经历了短期的 性能波动(磨合模式),在依据后续部分的性能老化 模式分类失效之前需要考虑这些模式。如果这些模 式比较重要,则需对其进行单独研究。

可能会出现与突然失效有关的试验结果。在一些情况下,会将该试验结果与其他试验结果进行简单对比,以确定是否应进一步对反射镜进行研究。 对与球面反射率有关的光谱结果进行分析可以揭示 导致性能老化的光谱中的特殊部分。由于样品在2 个不同温度下试验,以拟合出物理模型进而求出活 化能,此时可采用 MCSALT 方法。结合光学测试和 活化能以及样品的宏观和微观行为,可确定性能老 化的来源和可能的性能老化过程。

在反射镜失效但失效出现时间足够长,对于产 品来说可以接受的情况下,MCSALT 可推导评估出 平均失效时间。此时建议开展产品的失效分布试 验,由此可评估反射镜产品的失效分布、不确定性和 可靠性。

逐步性能老化模式的试验结果与图 3 给出的仿 真例子相似。同样通过光谱分析,应用 MCSADT 方 法,确定样品活化能,也可利用性能老化模式的相关 信息。性能老化模式的特性可用来导出引起性能老 化的假定物理机制。斜率或参数可以反映性能老化 的速度,与活化能有关。通过确定性能指标的失效 临界值,采用内插或外推法可对样品的寿命进行评 估。



- 图 3 2 种温度下在等效户外紫外 15 年间保持镜面反射率
- Fig. 3 Hypothetical degradation pattern of solar-weighted hemispherical reflectance for a two-temperature design and a step in UV intensity near 15 equivalent years

如果选择 50 倍光强的应力值,则可采用 SSADT 方法,进而拟合出表征活化能与光强关系的模型。 该模型中与光强有关的幂律指数 n 要小于1。如果 评估的使用寿命需要包含不确定度,也可应用 SSADT 方法和失效分布试验。

5 步进应力统计推论

提出了两种模型并对它们的特点进行了讨论。 第一阶段构建模型是为了确定应力和性能老化速率 之间的物理关系。由于试验中只有2个温度点和2 种强度的光辐射,之前的研究发现了物理关系且只 依赖于温度和光强^[9],其他因子被认为是常量。前 期对镀银膜反射镜的研究发现了下面的关联:

$$b = cI_U^n V \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \tag{1}$$

其他应力如相对湿度都包含在常数 c 中,光强 指数 n 接近于 1,应用步进应力试验方法可以证实 该关系并提供更好的评估。由于只采用 50 到 100 的加速倍率,认为 n=1 可能会引入一些偏差。

第二阶段是确认性能退化模式。作为对比,腐 蚀过程可能是指数模式,运动过程可能服从幂律关 系。之前对镀银膜反射镜的研究认为其性能老化为 线性模式。物理失效和失效分布试验中的数据允许 进一步证实这个假设或构建一个不同的函数形 式^[8]。第三阶段是将应力间的物理关系与性能老 化模型联系起来。假设了如下的性能老化模型:

$$d(t) = A \cdot I_{UV}^{n} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a}}{kT}\right) \cdot t$$
(2)

最小二乘法估计:评估产品使用寿命、活化能、 强度指数和模型中的其他常量最通用的方法是利用 最小二乘法对方程做适当的变形。由于温度和光强 的下降,因此性能退化路径 d 可写成:

 $d(t) = \begin{cases} d(t|s_1) & \text{if } 0 \leq t < \tau_1 \\ d(t+w_1 - \tau_1 | s_2) & \text{if } \tau_1 \leq t < \tau_2 \end{cases}$ (3)

式中: τ_1 是应力从 100 倍变为 50 倍的时间; τ_2 是试验结束时间; W 是在第二应力水平下, 与第一 应力水平下老化相同性能时对应的时间。试验过程 中, 当进入下一步时需计算之前的累积损伤^[11], 因 此产品的全部老化历程都被合理地包含在了最终的 性能老化模型中。

极大似然估计:也可采用极大似然法估计物理 模型中定义的参数,包含使用寿命的点估计和置信 区间。极大似然法相对于最小二乘法最大的优势在 于可以定量评估寿命结果的不确定度,以置信区间 的形式表现出来。

为了应用极大似然估计方法,首先需要假设样

品寿命可能服从的一个分布,因此需要将性能老化 数据转换为失效数据,以利用标准拟合优度统计来 分析失效时间分布^[12]。为了方便阐述,假设样品的 寿命服从指数分布或服从威布尔对数正态分布。

结合失效分布和性能老化模型,可以构建作为 寿命评估基础的似然函数^[13]。

$$L(t \mid \lambda) \propto \prod_{C=30 \text{ °C\& 60 °C}} \left[\prod_{i_c = (\times 100) \text{ \& } (\times 50)} \left(\prod_{j_c = (\sum_{p=1}^{i} \gamma_{p-1}) + 1} \lambda_{i_c} \right)\right]_{c=1}$$

 $\exp(-\lambda_{i_c}, t_{j_c})) \left(\exp(-\lambda_{\times 50, \mathcal{C}} t_{\times 50, \mathcal{C}})\right)^{m-r}]$ (4)

假设失效率 λ 服从指数模型,定义为如式(5) 所示的对数线性寿命应力方程:

$$\log(\lambda_s) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \tag{5}$$

式中: β_0 , β_1 , β_2 是未知参数; x_1 是温度应力; x_2 是强度应力。

该似然函数由2段紫外线强度构成。由于最大 似然评估方法是基于方程(4)中主要参数的最优 化,因此评估结果可用于估计关键参数平均失效时 间、可靠使用时间等。

包括非正常失效分布的失效分布试验不是简单 地利用大量样品来最小化误差,关键是把握失效分 布时间的随机性,围绕估计关键参量来评估不确定 性。例如,可以评估聚能发电反射镜在低湿环境下 的平均失效时间,并给出一个置信区间。把握失效 分布的性质与把握性能退化率对温度的依赖性相 似,均是利用阿伦尼乌斯公式和活化能。

6 结语

太阳反射镜可能会对一些失效机制较敏感,金 属膜反射镜对暴露于紫外光下的失效机制特别敏 感,超加速环境系统可迅速将这些应力加载在样品 上同时开展试验和验证。描述了预期的失效特点、 试验方案以及物理失效和失效分布试验的假设结 果。失效主要分为突然失效或逐步失效。当确定了 产品的失效机制,同时需要更好地评估包括可靠使 用时间和不确定度的使用寿命,此时需要开展失效 分布试验。要保证先进的试验方案和统计推论,可 采用步进应力加速性能退化方法。建议对整合后的 物理模型使用极大似然评估方法处理。紫外光辐射 只代表一种应力,所以需要将试验的结果和推论与 其他试验结果综合分析,才能更好地揭示产品的使 用寿命和可能失效机制。下一步包括应用步进应 力、多重恒应力加速试验统计方法、新发展的模型和 商业镀银膜反射镜的试验已经开展。同时计划将该 方法扩展到其他系统和反射镜中,包括镀银反射镜、 阳极氧化铝和前表面反射镜。

参考文献:

- [1] KENNEDY C, SMILGYS R. Progress toward Achieving a Commercially Viable Solar Reflective Material [C]// NREL/CP-510-24058.1999.(余不详)
- [2] KENNEDY C E, TERWILLIGER K. Optical Durability of Candidate Solar Reflectors for Concentrating Solar Power [C]//The Solar 2007 Conference. Campbell-Howe, R, ed Proc, 2007.
- [3] NEIDLINGER H, SCHISSEL P. Polymer Glazing For Silver Reflectors [J]. Solar Energy Materials, 1986, 14: 327-339.
- [4] HARDCASTLE H K, JORGENSEN G J. Ultra-accelerated Weathering System I: Design and Functional Considerations. Natural and Artificial Ageing of Polymers [C]//4th European Weathering Symposium: Reichert, T, Ed. Publication No. 11, Gesellschaft für Umweltsimulation: Germany, 2009.
- [5] KENNEDY C, TERWILLIGER K, MILBOURNE M. Development and Testing of Solar Reflectors [C]//2004 DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting. 2004. (余不详)
- [6] CHAN V, MEEKER W. A Failure-time Model for Infant-

(上接第76页)

- [14] 吴思国,王丹丹,芦嵩林,等. 铝盐沉淀法回收化学镀 镍废液中的磷[J]. 电镀和精饰,2013,35(4):42—46.
 WU Si-guo, WANG Dan-dan, LU Song-lin, et al. Recycling Phosphorous From Spent Electroless Nickel Plating Baths by Aluminum Salt Precipitation [J]. Plating and Finishing,2013,35(4):42—46.
- [15] 夏春兰,吴田,刘海宁,等. 铁极化曲线的测定及应用 实验研究[J].大学化学,2003,18(5):38—41.
 XIA Chun-lan,WU Tian,LIU Hai-ning, et al. An Experimental Study on the Determination of Iron Polarization Plot and Its Application[J]. University Chemistry,2003, 18(5):38—41.
- [16] 陈亮,姜爱华,丁毅,等.304 不锈钢焊管环保型酸洗钝

mortality and Wear out Failure Modes[J]. IEEE Transactions on Reliability, 1999, 48: 377-387.

- [7] JORGENSEN G, BINGHAM C, NETTER J, et al. Chapter 11: A Unique Facility for Ultra- accelerated Natural Sunlight Exposure Testing of Materials. From Service Life Prediction of Organic Coatings: A Systems Approach, Bauer[C]//International Symposium on Service Life Prediction, 1997, Breckenridge, CO, ACS Symposium Series 722. American Chemical Society, Washington, D C, 1999.
- [8] JORGENSEN G. A Phenomenological Approach to Obtaining Correlations between Accelerated and Outdoor Exposure Test Results for Organic Materials [J]. Journal of Testing and Evaluation, 2004, 32:494–499.
- [9] NELSON W. Accelerated Testing-Statistical Models, Test Plans, and Data Analysis [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [10] ISO 9227:2006 Corrosion tests in artificial atmospheres, Salt spray tests [S].
- [11] Casella G, Berger R. Statistical Inference [M]. California: Duxbury Press, 1990.
- [12] STEPHENS M. EDF Statistics for Goodness of Fit and Some Comparisons [J]. Journal of the American Statistical Association, 1974, 69:730-737.
- [13] LEE J, PAN R. Analyzing Step-stress Accelerated Life Testing Data Using Generalized Linear Models[J]. IIE Transactions, 2010, 42:589—598.
- [14] LEE J, PAN R. BayesianInference Models for Step-stress Accelerated Life Testing with Type-II Censoring[J]. Proc IEEE RAMS,2008: 91-96.

化工艺研究[J]. 表面技术,2012,41(6):85-87.

CHEN Liang, JIANG Ai-hua, DING Yi, et al. Study on Environment-friendly Pickling and Passivation for Welded Pipes of 304 Stainless Steel [J]. Surface Technology, 2012,41(6):85-87.

[17] 田飘飘,张振海,徐丽萍,等. 氟钛酸改性复合有机硅 烷钝化膜及膜层性能研究[J]. 表面技术,2013,42
 (3):33—37.

TIAN Piao-piao, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and Its Properties for Galvanized Steel Surface Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(3):33-37.