

# 循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验（CCWC）

Combined Corrosion/Weathering Cycle Exposures

作者：Patrick J. Brennan/Steven J. Grossman , Q-Lab Corporation USA

翻译：北京汉唐信业国际贸易有限公司

## 情况报告

**关键词：** 循环腐蚀测试（CCT），腐蚀，盐雾喷淋，盐雾，Prohesion<sup>®</sup>，QUV，耐候性，腐蚀/耐候性，ASTM G85，ASTM B117，ASTM D5894

**概述：** 在 1988 年，Skerry 的研究报告第一次指出涂层的抗紫外线降解性能是如何对其抗腐蚀性能产生重大影响的。自此之后，他的研究逐渐被许多行业研究者所重视和传播。本文章将阐述当前的循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验对提高工业防护涂料特别是水性品种的防腐性能的重要作用。

## 背景

尽管多少年来，人们已经达成一个共识，那就是“盐雾喷淋”的试验结果与实际大气暴露腐蚀结果的相关性很差，但目前仍然是大家普遍采用的标准的腐蚀试验方法。这一传统的盐雾腐蚀试验方法仍然在涂料涂装、军工和电子部件灯行业大行其道。

实际上，中性盐雾方法是约在 1914 年建立的。1939 年被建标为 ASTM B117。九十多年以来，这个标准经历了多次修改和完善。尽管如此，B117 的主体并没有太大的变动。例如，试样要求在 35°C、连续暴置于 5% 浓度的盐雾气氛下。

图 1, Q-Fog 盐雾箱（循环腐蚀盐雾箱）



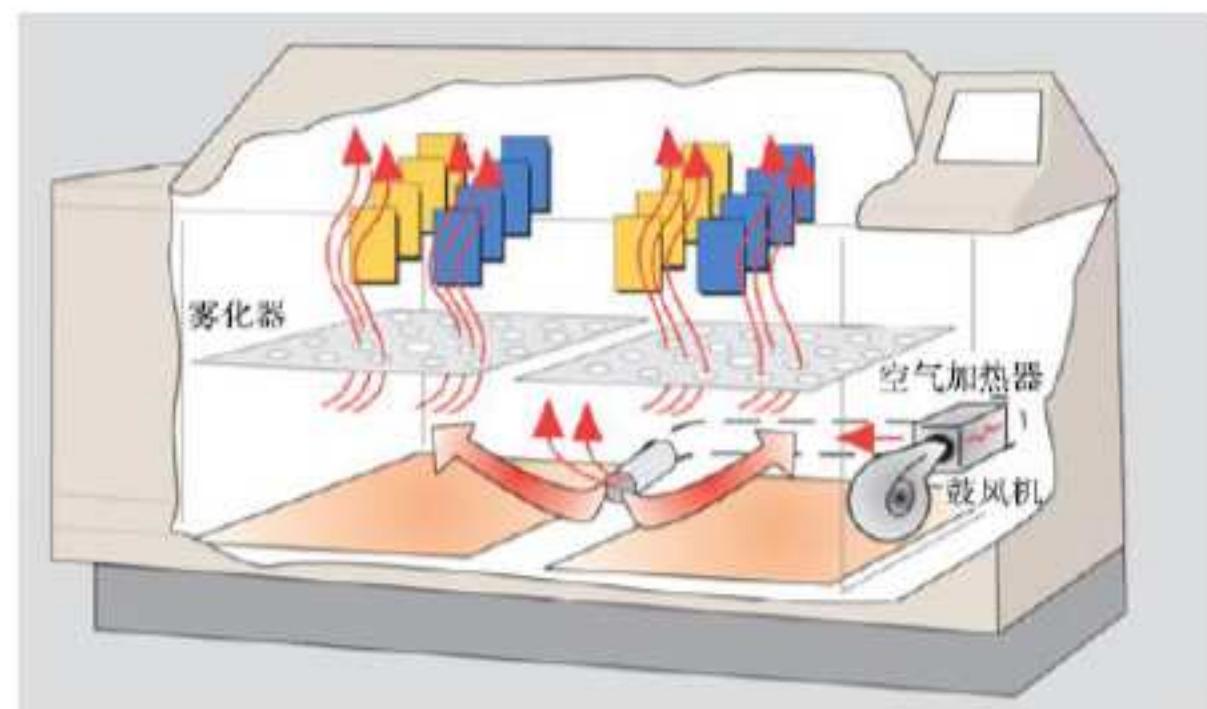
循环腐蚀盐雾试验比传统盐雾喷淋暴露试验更能真实反映实际使用结果

材料科学家们通过方法论一直试图开发更为有效的试验方法，希望这些方法可以更为有效的

模拟户外腐蚀效果以便可以对材料寿命进行预测。早在 20 世纪 60 年代, Harrison 和 Timmons 在英国尝试一种循环试验方法。比他们稍晚的还有日本的研究者, 他们也在开发一系列的循环腐蚀试验方法。在美国, 汽车工程协会 (SAE) 和美国钢铁学会 (AISI) 努力为汽车行业寻找有效的循环腐蚀试验。这些研究大大推动了自传统静态的盐雾喷淋腐蚀迈向更有效的循环腐蚀测试 (CCT) 的步伐。

CCT 循环腐蚀, 简单的说, 包含传统的“盐雾喷淋”, 还包括“干燥”、“湿热”等过程

图 2, Q-FOG 的干燥阶段的过程原理示意图



所有的 CCT 循环腐蚀试验都含干燥阶段。许多含包括湿热循环

在种类众多的循环腐蚀试验当中, 最引人注目的是一种工业维护涂层所采用的方法, 即美国 Sherwin Williams(宣威)公司的 Skerry 等开发的“循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验”。其基础是英国的 Prohesion 测试方法结合 QUV 紫外加速老化箱 (紫外老化箱) 的试验方法。

## PROHESION 是什么?

20 世纪 60 年代, Harrison 和 Tickle 注意到锌磷化底漆在户外的工业环境使用条件下应用良好, 但在实验室盐雾腐蚀试验时效果却很差。为提高两者间的相关性, Harrison 决定模拟大气盐雾中普遍出现的混合物。这种混合物包括硫酸铵和氯化钠。70 年代, Timmins 在 Harrison 的工作基础上更进一步: 喷淋溶液为 0.40% 硫酸铵和 0.05% 的氯化钠 (重量比)。同时, 他设计试验方法为: 1 小时盐雾喷淋 (环境温度下), 接着 1 小时干燥 (35°C), 其试验结果与实际使用环境下的更为一致。这就是以后的为人所共知的“Prohesion 测试”。Mebon Paints 公司将 Prohesion 注册, 就是单词 Protection 和 Adhesion 的再生词。1994 年 Prohesion 试验法被 ASTM 采纳为 ASTM G85, Annex A5 (稀释电解液循环式盐雾/干燥测试)。

图 3, QUV 紫外老化箱（紫外光加速老化箱）



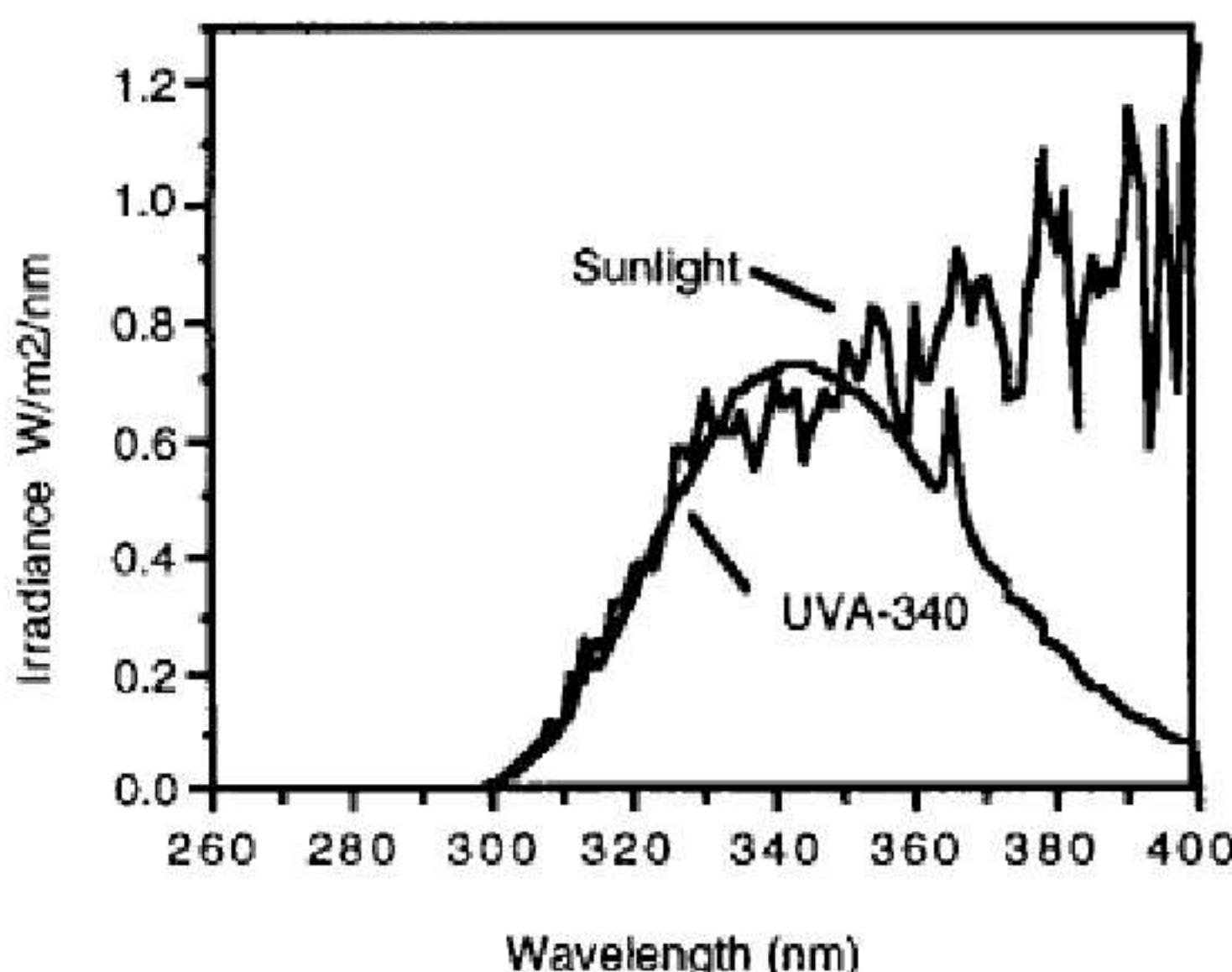
循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验包含 1 周的 QUV 紫外光老化测试和 1 周的循环腐蚀试验。常被称为“Skerry 循环试验”

## 最新的腐蚀耐候研究

### Sherwin Williams（宣威）的突破

宣威的 Skerry 在 80 年代继续了这些工作，但这次引入了 QUV 紫外老化箱的光对涂层降解作用。理论是这样的：在 UV 紫外光的作用下，涂层会易于降解至一个临界点，在这个临界上它们更易于受到腐蚀的攻击。事实证明理论是正确的，比起过去传统的盐雾腐蚀试验结果，这种综合试验方法的结果和真实效果的相关性大大提高。在样品的光泽腐蚀率和形态学上，结果更接近于户外实际结果。而且，由于采用 Prohesion 方法中的电解液，腐蚀中的产品遭受的化学气氛与实际工业应用环境下的情况更为相似。

图 4, QUV 的 UVA-340 灯光谱和夏天中午太阳光光谱的对比



UVA-340 灯能很好的模拟太阳光短波紫外光区域的光谱

进入 90 年代，Skerry 在扫描电镜（SEM）和 X 射线光电子显微镜（XPS）帮助下，对腐蚀试验样品进行了高质量高精度的评价。此时，他将 QUV 紫外灯改为 UVA-340 型紫外灯从而进一步提升相关性。UVA-340 灯在模拟太阳光紫外光波段光谱优于 UVB-313，通常可以获得更好的相关性。

循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验：

Step 1 1 周的 QUV 紫外线老化试验

8 小时 UVA-340 灯照射（60°C）

4 小时冷凝试验（50°C）

Step 2 手工将样品移入循环腐蚀盐雾箱内

Step 3 1 周的 Prohesion 试验（ASTM G85-A5）

1 小时的盐雾喷淋（25°C 或环境温度）

1 小时的干燥试验（35°C）

电解液：0.05%氯化钠和 0.35%硫酸铵混合液

溶液酸度：pH 在 5.0 和 5.4 之间

Step 4 重复以上（go to Step 1）

这个循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验有时被称为“Skerry 循环试验”，在美国极为普及。在做水性漆性能排序时，当它被拿来与 ASTM B117 对比时，毫无疑问前者远胜 B117。如今美国涂料工业的腐蚀试验已经大量转向使用此类试验方法。

### Skerry 户外与实验室腐蚀试验排序相关性研究

#### 暴露条件

外部材料-海洋环境

外部材料-工业环境

传统盐雾喷淋

Prohesion

盐雾腐蚀+UV 老化综合试验

#### 排行（自优到劣）

乳胶漆>醇酸漆>环氧漆

乳胶漆≈醇酸漆>环氧漆

环氧漆>醇酸漆>乳胶漆

乳胶漆≈醇酸漆≈环氧漆

乳胶漆>醇酸漆>环氧漆

## ASTM 研究

ASTM 委员会 D01 涂料和相关涂料已经采纳这个循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验方法，命名为 ASTM D5894，涂层金属的循环腐蚀/UV 紫外暴晒试验（在盐雾/干燥功能试验箱和紫外/冷凝试验箱内的加速暴置试验），同时发展为 D01.27 分会下的加速试验。

D01.27 进行 2 个平行研究，一个是卷钢，另一个是工业维护涂料。所有的试验样品放在 7 个不同的地方进行暴置。这些户外暴置结果将和各个不同实验室的循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验结果进行对比。这些综合试验会采用不同的电解液以模拟酸雨、传统盐雾喷淋。归因于户外暴置的时间长度，测试结果需要好多年的等待。

## 克里夫兰协会研究

克里夫兰涂料工艺技术委员会 (CSCT)，在 Mameco 国际公司的 Mr. Ben Carolloz 领导下，进行了关于实验室加速腐蚀试验和户外环境腐蚀试验相关性的研究工作。主要的加速试验结合盐雾喷淋，湿-干循环 5% 盐雾喷淋，Prohesion 和循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验。户外测试场位于新泽西，北卡罗莱纳州沿海，佛罗里达，加里福利亚岛，加里福利亚沿海，俄亥俄州，密苏里州和俄勒冈州。八种涂层分别涂覆在冷轧卷钢底材制成试样。这些涂层分别代表多种不同性能。评价方法依照常用的 ASTM 评估方法，包括锈蚀蠕变 (rust creepage)，起锈，起泡，丝状腐蚀和镜面光泽。Spearman 排序相关性被用于户外结果和实验室结果的评判方法。

两年的户外数据采集后，当对比起泡和表面锈蚀程度时，CSCT 发现 ASTM B117 盐雾腐蚀结果与户外结果相关性很不好。采用 5% 氯化钠溶液的湿-干试验比 B117 稍好一点。Prohesion 和循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验以及循环浸泡/UV 紫外老化测试与大部分的户外暴置场暴置结果的排序相关性都比较好。

## 钢结构涂料委员会试验计划

钢结构涂料委员会 (SSPC) 曾在五年间开展一个叫做“**APEC**”或名为“涂料性能评估”的广泛的测试计划。这个计划用于提升在多个领域应用的涂料试验方法。他们开发出多种受控的涂料并且使用数理统计方法提高户外和实验室暴置相关性评估的准确性。

SSPC 测试了 15 种涂料体系，包括醇酸，丙烯酸，环氧和聚氨酯。和户外暴置结果 (31 个月) 对比的试验包括循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验，传统盐雾喷淋，5% 氯化钠盐溶液循环盐雾测试，Prohesion 和 2 中循环浸泡试验。最后 SSPC 确认循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验 (CCWC) 结果与严酷的户外海洋暴置结果相关性最好。

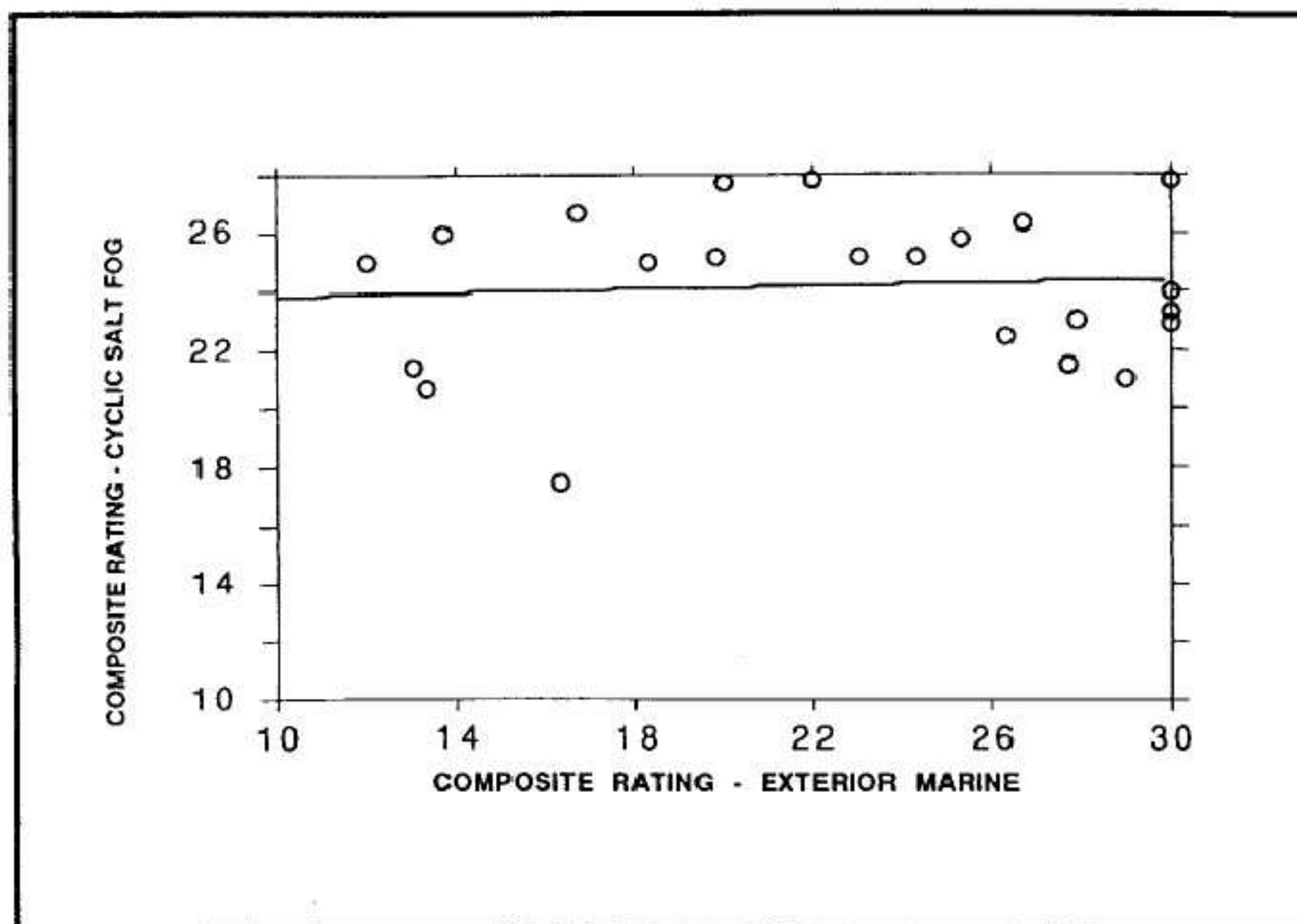
### 钢结构涂料委员会相关性结果

#### 实验室测试方法

#### 与严酷的海洋暴置环境的相关性

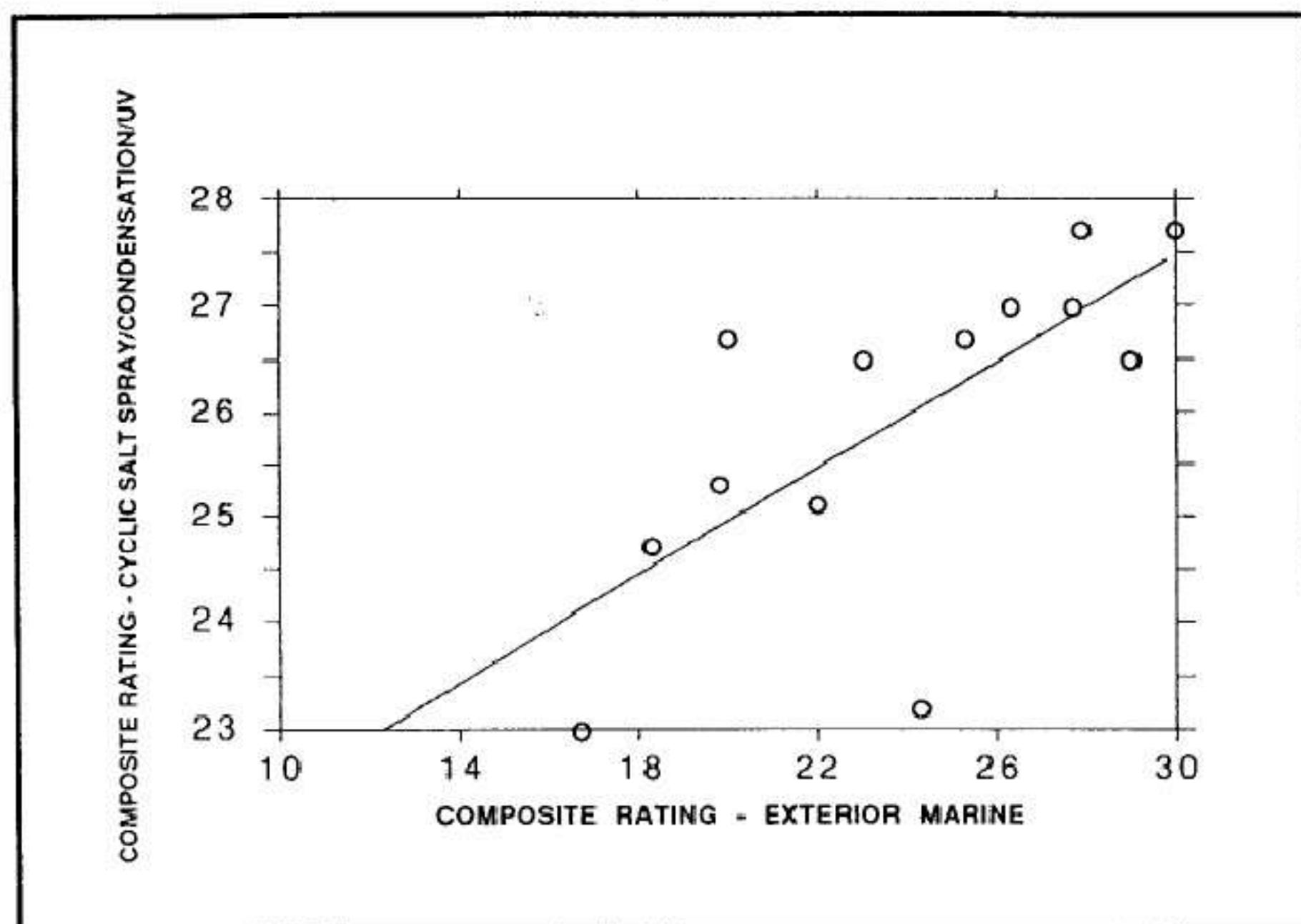
|                    |       |
|--------------------|-------|
| 传统盐雾喷淋             | -0.11 |
| Prohesion          | 0.07  |
| 循环浸泡试验             | 0.48  |
| 循环浸泡+UV 紫外老化       | 0.61  |
| 紫外光加速老化综合试验 (CCWC) | 0.70  |

图 5



循环盐雾腐蚀 vs. 户外海洋暴置环境 (相关系数 R=0.07)

图 6



循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验(CCWC) vs. 户外海洋暴置环境(相关系数 R=0.70)

SSPC 数据

From: Boocock, S., Meeting Industry Needs for Improved Tests JPCJ(Sept. 1995)

## 美国空军

美国空军对其涂覆铝板样品进行各种循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验（CCWC）、Prohesion，GM 9540P 方法 B 以及 CCT-4 试验，以便选择作为将来铝材涂层试验的方法。这个工作十分有意义，因为至今为止，很少研究涉及铝材在各种腐蚀方法中的效果。

## 总结

引用 Skerry 的话，“通过循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验（CCWC）得到的试验结果与这个行业里户外实际结果最为一致”。然而，可以预料到的是，各种暴置温度，周期和顺序的线对优势还存在一些争议。研究者毫无疑问将需要继续改良测试循环和调整溶液以便更好的模拟具体的应用条件。一些人可能更喜欢将电解液调配模拟酸雨。一些人则可能通过冷冻循环模拟冬季气候。另外一些人则倾向采用 UVB 灯管对试验加速。还有的，箱用氙灯老化箱。然而，已经成为共识的是，涂层易受太阳光破坏降解，“循环盐雾腐蚀和紫外光加速老化综合试验”比传统盐雾试验更为真实的反映了实际户外使用的结果。

\*原著所引用文本，请参考英文原版介绍；\*本文翻译本仅供读者参考，不做任何商业用途。