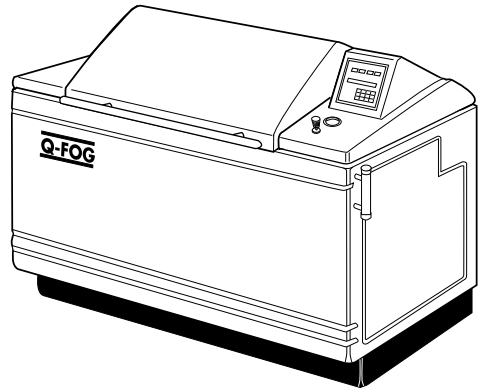


循环腐蚀测试简介

本文主要是对循环腐蚀测试 (CCT) 进行概述。简述循环腐蚀测试的基本原理, 包括测试机理和常用的循环腐蚀测试循环。本文不是循环腐蚀测试详尽的教程, 如需了解详细的资料, 请参阅相关的技术文章。

背景

大约从1914年开始盐雾喷淋方法首次用于测试材料的耐腐蚀性能。1939年, 中性盐雾喷淋测试被写入 ASTM B117 标准¹。这种传统的盐雾标准要求样品, 在35°C 条件下连续暴露在浓度为5%的盐雾中。虽然 ASTM B117 测试标准在80年的应用过程中有过多次修正和改进, 但是人们长久以来都认为“盐雾喷淋法”的测试结果与样品户外暴露实际的腐蚀效果相关性不好。即便如此, 目前 ASTM B117 仍然是盐雾腐蚀测试的主要标准, 广泛应用于涂层、军用元件和电子元件的耐腐蚀性测试。



随着人们对材料防腐要求的提高, 工程师及科研人员不断地尝试开发能更准确模拟户外腐蚀效果的测试程序。二十世纪六十年代和七十年代, 英国的 Harrison 和 Timmons^{2,3} 开发了 Prohesion 测试, 特别适用于工业防护涂料的腐蚀性测试。近几年来, SAE 和 AISI 已经开始研究开发汽车循环腐蚀性测试。目前结果令人满意, 并发表了一些文章^{4,5,6,7,8,9,10}, 日本研究人员也已经开发出许多循环腐蚀性测试方法。

什么是循环腐蚀测试?

循环腐蚀测试是一种比传统恒态的暴露更真实的盐雾喷淋测试。因为实际户外暴露通常包含干湿两种环境, 模拟这些自然的、周期性条件, 实验室加速测试才有意义。研究表明, 经过循环腐蚀测试后, 样品的相对腐蚀率、结构、形态和户外的腐蚀结果很相似。因此, 循环腐蚀测试比传统盐雾喷淋法, 更接近真实的户外暴露。它们能有效地评价很多腐蚀机制, 如一般腐蚀, 电化腐蚀和缝隙腐蚀等。

1. ASTM B 117, Method of Salt Spray (Fog) Testing.
2. Cremer, N.D., "Prohesion Compared to Salt Spray and Outdoors: Cyclic Methods of Accelerated Corrosion Testing", Federation of Societies for Coatings Technology, 1989 Paint Show.
3. Timmins, F.D., "Avoiding Paint Failures by Prohesion", J. Oil & Colour Chemists Assoc., Vol. 62, No. 4, p. 131 (1979).
4. M. L. Stephens, "SAE ACAP Division 3 Project: Evaluation of Corrosion Test Method", Paper No. 892571, Automotive Corrosion and Prevention Conference Proceedings, P-228, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA (1989), pp. 157-164.
5. H. E. Townsend, "Status of a Cooperative Effort by the Automotive and Steel Industries to Develop a Standard Accelerated Corrosion Test", Paper No. 892569, *ibid.*, pp. 133-145.
6. F. Blekkenhorst, "Hoogovens' Contribution to AISI Program "Accelerated Corrosion Testing: A Cooperative Effort by the Automotive and Steel Industries" Paper No. 892570, *ibid.*, p 147-156.
7. M. Petschel, Jr., "SAE ACAP Division 3 Project: Evaluation of Corrosion Test Results and Correlation with Two-Year, On-Vehicle Field Results, Paper No. 912283, Automotive Corrosion and Prevention Conference Proceedings, P-250, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA (1989), pp. 179-203.
8. R. J. Neville, W.A. Schumacher, D.C. McCune, R.D. Granata and H. E. Townsend, "Progress by the Automotive and Steel Industries Toward and Improved Laboratory Cosmetic Corrosion Test", Paper No. 912275, *ibid.*, pp. 73-98.
9. F. Blekkenhorst, "Further Developments Toward a Standard Accelerated Corrosion Test for Automotive Materials, Paper No. 912277, *ibid.*, pp. 99-114.
10. D. D. Davidson and W. A. Schumacher, "An Evaluation an analysis of Commonly Used Accelerated Cosmetic Corrosion Test Using Direct Comparisons with Actual Field Exposure", Paper No. 912284, *ibid.*, pp. 205-220.

循环腐蚀测试的目的是再现户外腐蚀环境的腐蚀类型。CCT测试把样品暴露于一系列不同条件的循环环境中。简单的暴露循环，如Prohesion测试，是把样品暴露于由盐雾和干燥条件组成的循环中。更复杂的汽车测试方法除了要求盐雾及干燥循环外，还要求浸泡、潮湿和冷凝等循环。最初这些测试循环是通过人工操作来完成的，实验室操作人员把样品从盐雾喷淋箱移到潮湿试验箱，再移到干燥装置等。最近，微处理器控制的测试箱可以自动完成这些测试步骤，减少了试验的不确定性。

暴露条件

循环腐蚀性测试中应用到下述条件中的一种或全部：

室温条件：

在CCT测试中，室温环境是指实验室室温条件。室温条件通常可以非常缓慢地改变测试样品的性能。例如，盐雾喷淋后的样品在室温条件下放置两小时。样品实际上在特定温度和湿度条件下经历一个缓慢的干燥过程。

一般而言，“室温条件”中没有腐蚀性蒸汽和气体。几乎没有气体流动，温度通常是 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度为50%或更低，每次测试时应监控并记录实验室条件。

箱内条件：

非室温条件通常指试验箱内暴露条件。在不同的非室温条件之间的转换，可以通过人工把测试样品从一个试验箱移动到另外一个试验箱，或在全自动的试验箱内，实现由一个条件到另一条件的循环。

每次试验需监控温度和相对湿度。如果可能，应该采用自动控制系统。温度偏差应该精确到 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 或更小。

盐雾(喷淋)条件：

盐雾条件可在B117类型的试验箱内实现，或在实验室条件下人工操作。喷嘴可喷出雾状盐溶液。一般来说，除NaCl(氯化钠)外，也可使用含其他化学品的电解液来模拟酸雨或其它工业腐蚀。图1表示的是盐雾条件。

潮湿条件：

CCT测试程序通常要求高湿度条件。相对湿度要求为95-100%。ASTM D2247¹¹测试标准中有这一要求。有时候也可通过选用B117试验箱来喷淋纯水雾来实现。图2显示Q-Fog处于潮湿条件。

干燥条件：

干燥条件可在一间开放式实验室中或在一个试验箱内实现。空间内空气充分流通，这样可避免分层且可干燥样品。“干燥”的定义比较复杂，人们对指的是样品的表面干燥还是彻底干燥还有争议。随着产品腐蚀的渗透，样品彻底干燥所需的时间可能会增加。图3显示Q-Fog处于干燥条件。

浸泡腐蚀条件：

这种条件通常包含特定浓度的电解液，一般情况下浓度为5%，pH值在4到8，温度通常也是特定的。使用过程中，溶液可能被污染，应定期更换溶液。

浸水条件：

必须使用蒸馏水或去离子水。关于水质的要求可参考ASTM D1193¹²标准。浸泡用的容器应由塑料或其它惰性材料制成。浸泡液的pH值在6到8之间，温度为 $24\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，电导率在 25°C 时应小于 50mohm/cm 。

11. D 2247, Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity.
12. D 1193, Specification for Reagent Water.

图 1

Q-Fog 循环腐蚀测试的喷雾过程

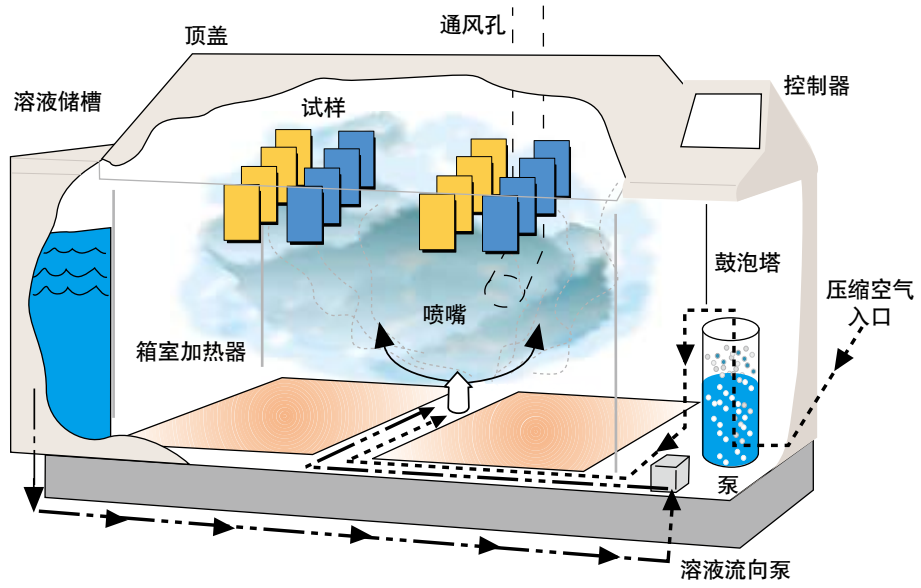


图 2

Q-Fog 湿润过程

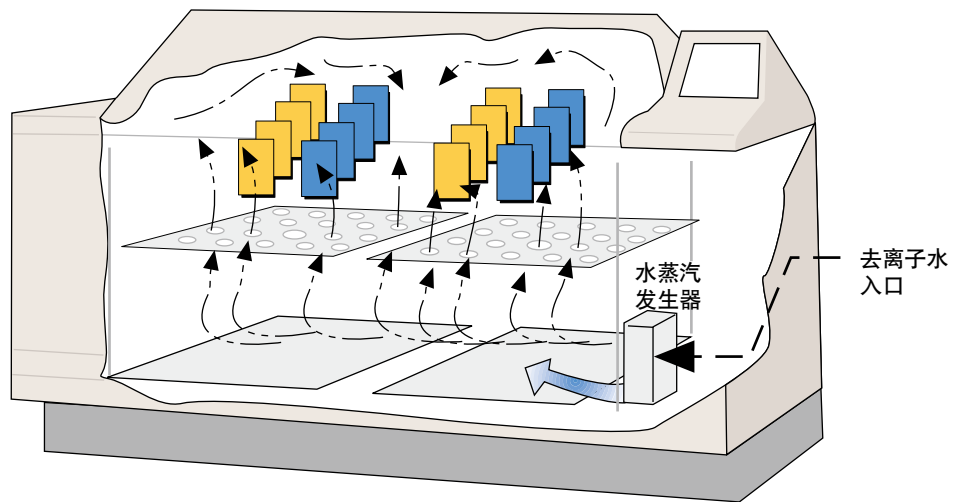
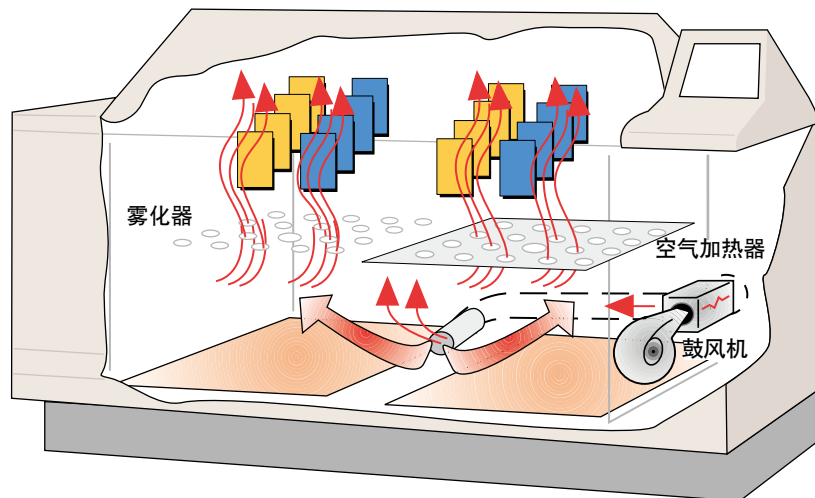


图 3

Q-Fog 干燥过程



CCT 盐雾箱测试指南

因为CCT测试通常比较复杂，且需要多步循环暴露，容易使人混淆。下述的测试指南可以帮助操作者了解CCT暴露测试条件可能带来各个步骤之间的差异，并帮助不同实验室之间就测试结果达成共识。

使用参照样品

如果可能，参照样品(测试过，已知性能的样品)应和被测样品同步进行测试，如有可能最好使用多种参照样品。参照样品有助于评判被测样品的测试性能。参照样品的使用可以帮助将重复测试的测试条件的参数标准化，也能对不同的重复测试的结果比较进行指导。

测试样品的制备

常见的做法是在进行CCT测试之前，在有涂层的样品上划线。这样可以破坏涂层，以加速腐蚀进程。当使用石击仪时，建议按ASTM D3170¹³标准操作。

越来越多的证据表明，划痕深度的不同会严重影响CCT盐雾测试结果。这对镀锌底材的影响最大。大多数情形下，划痕应该深入到金属底材。因为划痕的几何形状也会影响结果，必须记录所使用的划线工具。可使用显微镜来观察划痕损害，ASTM D1654¹⁴标准中有划痕方法的描述。

暴露实验注意事项

除了B117中提到的注意事项外，CCT暴露的多种测试条件给试验结果重复性和再现性带来更多的潜在问题。

试验箱负荷:

满负荷的试验箱通常比轻负荷的试验箱，需要更长的时间来实现温度转变。为了保证测试时空气流通，试验箱的负荷应均匀。

转换(斜坡)时间:

无论是人工操作还是全自动的试验箱，转换时间都是一个影响测试结果的因素。人工操作时，转换时间是指把样品从一个环境或暴露条件转移到另一个环境或暴露条件所需的时间。全自动试验箱中，转换时间是指设备改变箱内暴露条件所需的时间。自动比人工暴露给出更多可预测且可重复的转变。转换时间对测试结果的影响仍然需要进一步研究。因此，尽可能地监控并记录转换时间，转换时间会随着以下情况的改变而改变：

- 室温条件的变化
- 人工操作程序的变化
- 使用的仪器类型
- 试验箱的负荷

盐雾沉降及均匀性:

在传统的盐雾喷淋测试中，喷雾的均匀性通常通过在箱内不同位置收集盐雾来检测。不同于B117，CCT盐雾沉降率的检测不能在测试操作过程中完成。这是因为绝大多数的CCT暴露规定盐雾循环时间相对较短。因此，为了测得在一个CCT试验装置里盐雾沉降量的均匀性，我们必需收集在连续喷雾达16个小时的盐雾沉降量。查看B117的方法可获得关于收集盐雾沉降量的详细说明。

测试中断:

当测试必须中断时，被测样品尽可能置于不被腐蚀的条件中。记录所有的中断情况及样板的处理情况。

13. D 3170, Standard Test Method for Chip Resistance of Coatings.

14. D 1654, Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.

报告

除了传统盐雾测试所要求的所有需要记录的测试条件外，CCT 盐雾测试报告还应该包括：

- 全自动盐雾箱的转换时间
- 盐雾箱的负荷情况（例如，样品数量）
- 人工测试时，实验室的受控温度、相对湿度的平均值以及这些参数每天的波动情况。

自动 CCT 盐雾测试的优点

循环腐蚀性测试一开始是劳动密集型人工操作测试方法。现在，自动化多功能盐雾箱已问世而且它可以在一个试验箱内完成所有的 CCT 测试。以下是它的一些优点：

- 不用人工把测试样品从一个试验箱移到另一个试验箱
- 不用费力地对测试样品进行喷雾
- 减小因对样品搬动而引起的测量结果变化
- 可更准确地预测转变时间

常用循环腐蚀性测试方法

下列所述是部分常用的测试方法。以下测试条件是对各种标准、测试方法和操作的简述。如欲获得更详细的资料，请参阅相关的标准。

其它的测试循环可能更符合您的要求，SAE J1563¹⁵作为循环测试指导的来源是很有用的。

Prohesion 循环

Prohesion 测试起源于英国，应用于工业防护涂料的测试。Prohesion 也因在丝状腐蚀性测试中的很好结果而得到认可。

Prohesion 电解液比传统的盐雾浓度更低。除此之外，喷雾空气未经湿润。

暴露条件包括：

电解液	0.05% 氯化钠 和 0.35% 硫酸铵
酸性溶液	pH 值在5.0 和 5.4之间

Prohesion 暴露循环如下：

1 小时	在25°C（或室温条件下） 盐雾喷淋
1 小时	在35°C 干燥（通过给测试箱通新鲜空气来干燥样品，45分钟后样品上的所有可见液滴都被吹干）
	重复上述步骤

腐蚀/老化循环

对工业防护涂料来说，增加紫外线测试有利于提高一些产品的测试相关性^{16,17}。这是因为紫外线对涂料的破坏使产品更易腐蚀。腐蚀/老化循环由一周 Prohesion 测试和一周的 QUV 暴露交替进行。

电解液	0.05% 氯化钠和 0.35% 硫酸铵
溶液酸度	pH 值在 5.0 和 5.4 之间
试验周期	2,000 小时

腐蚀/老化暴露循环如下：

1 小时	在25°C (或室温条件下) 盐雾喷淋
1 小时	在35°C 干燥 (通过给测试箱通新鲜空气来干燥样品，45分钟后样品上的所有可见液滴都被吹干)

重复一周，然后人工操作把样品移动到 QUV 加速老化试验装置且在下列循环中暴露：

4 小时	UV 紫外光照, UVA-340 灯管, 60°C
4 小时	冷凝(纯水), 50°C
重复一周	

人工操作把样品移动到 CCT 试验箱且重复整个程序。

汽车CCT暴露

汽车工业的循环腐蚀性测试方法技术领先。因此，大部分 CCT 测试都应用在汽车测试方面。

GM 9540P/B.

通过美国汽车工程师学会 SAE ACAP 委员会和美国钢铁学会 AISI 所做研究，这是目前首选的用于汽车表面腐蚀（面涂或预涂金属板）的 CCT 方法之一。GM 9540P/B 要求每天按 16 小时工作周期人工试验，或使用自动循环测试箱。如果是人工操作，就要用一个喷雾器给样品喷雾直到全部湿透。零件在被喷雾之前看起来必须是干燥的。如果是人工操作，周末的时候样品只能暴露在实验室条件下。自动化测试装置可在一个试验箱内完成暴露测试。

GM 9540P/B 暴露条件包括：

电解液	0.9% NaCl, 0.1% CaCl ₂ & 0.25 NaHCO ₃
溶液酸度	pH 值在 6.0 和 8.0 之
试验周期	80 测试循环 (1,920 小时)

GM 9540P/B 暴露测试循环如下：

-	彻底的盐雾喷淋
90 分钟	实验室环境 (25°C, 相对湿度 30 - 50%)
-	彻底的盐雾喷淋
90 分钟	实验室环境 (25°C, 相对湿度 30 - 50%)
-	彻底的盐雾喷淋
90 分钟	实验室环境 (25°C, 相对湿度 30 - 50%)
-	彻底的盐雾喷淋
210 分钟	实验室环境 (25°C, 相对湿度 30 - 50%)
8 小时	潮湿 (相对湿度 95 - 100%)
8 小时	干燥 (60°C, 相对湿度 < 30%)

重复上述步骤

16. Simpson, C.H., Ray, C.J., and Skerry, B.S., "Accelerated Corrosion Testing of Industrial Maintenance Paints Using a Cyclic Corrosion Weatherin Method," Journal of Protective Coatings and Linings, May 1991, Volume 8, No. 5, pp. 28-36.
17. Skerry, B.S., Alavi, A., and Lindren, K.J., "Environmental and Electrochemical Test Methods for the Evaluation of Protective Organic Coatings," Journal of Coatings Technology, October 1988, Volume 60, No. 765, pp 97-106.

日本汽车循环腐蚀性测试

日本人已开发了一些循环腐蚀性测试，大部分主要用于汽车测试。

CCT-1.

CCT-1 由一些日本的汽车制造商制定，也称作 CCTA。

CCT-1 暴露条件包括：

电解液	5% 氯化钠
溶液酸度	未规定
试验周期	200 测试循环 (1,600 小时)

CCT-1 暴露测试循环如下：

4 小时	35°C 盐雾喷淋
2 小时	60°C 相对湿度小于35%干燥，
2 小时	50°C 相对湿度大于95%潮湿，

重复上述步骤

CCT-4.

CCT-4 由一些日本的汽车制造商制定，在 SAE 和 AISI 的研究项目中，CCT-4 被认为是和实际车辆腐蚀结果相关性最好的暴露方法之一。没有特别规定周末的测试。

CCT-4 暴露条件包括：

电解液	5% 氯化钠
溶液酸度	未规定
试验周期	50 测试循环 (1,200 小时)

CCT-4 暴露测试循环如下：

10 分钟	35°C 盐雾喷淋
155 分钟	60°C 干燥
75 分钟	60°C 潮湿, 相对湿度95%
160 分钟	60°C 干燥
80 分钟	60°C 潮湿, 相对湿度95%
160 分钟	60°C 干燥
80 分钟	60°C 潮湿 相对湿度95%
160 分钟	60°C 干燥
80 分钟	60°C 潮湿, 相对湿度95%
160 分钟	60°C 干燥
80 分钟	60°C 潮湿, 相对湿度95%
160 分钟	60°C 干燥
80 分钟	60°C 潮湿, 相对湿度95%

重复上述步骤

CCT酸雨

这是一种模拟酸雨暴露的测试循环，是日本汽车标准组织 (JASO) 的测试方法 M609 在汽车腐蚀性测试方面的改进版。

CCT 酸雨暴露条件如下：

电解液	5% (重量) NaCl, 0.12% (体积) HNO ₃ , 0.173% (体积) H ₂ SO ₄ , 0.228% (重量) NaOH
溶液酸度	pH 值在 3.5

CCT酸雨暴露循环如下：

2 小时	35°C盐雾喷淋
4 小时	60°C干燥, 相对湿度小于30%
2 小时	50°C湿润/潮湿, 相对湿度高于95%

CCT 酸雨测试要求各测试条件之间的
转换时间如下：

盐雾到干燥	30分钟以内
干燥到潮湿	15分钟以内
潮湿到盐雾	30分钟以内

总结

目前，有很多盐雾腐蚀性测试方法可供选择，每种方法各有利弊。有些研究人员认为盐雾条件优于浸泡条件。有些则选用特殊电解液来模拟酸雨。但多数选用的是自动化盐雾箱。对不同的暴露温度、持续时间和暴露顺序的设定仍有争论，所以对循环时间的修正和腐蚀溶液改进的研究将毫无疑问地继续进行下去。但是，对于大多数材料来讲，循环腐蚀性测试结果比传统的盐雾喷淋更真实，这是大多数人的共识。



Q-Lab Corporation

**Q-Lab Headquarters
& Instruments Division**
Cleveland, Ohio 44145 USA
Tel. +1-440-835-8700
Fax +1 440-835-8738
info@q-lab.com

Weathering Research Service

Q-Lab Florida Homestead, Florida USA Tel. +1-305-245-5600 Fax +1-305-245-5656 q-lab@q-lab.com	Q-Lab Arizona Buckeye, Arizona USA Tel. +1-623-386-5140 Fax +1-623-386-5143 q-lab@q-lab.com
--	--

中国大陆代理商：翁开尔有限公司