# 综合老化腐蚀试验多年的研究验证

当涂层受紫外光照射发生老化时,常常更加不耐腐蚀。上世纪九十年代初,ISO 和 ASTM 就发布了综合老化腐蚀试验方法。当前,该方法仍被视为确定工业防护涂层实用性的最有效的试验方法。

本文回顾了不同工业防护涂层体系目前进行该试验的结果,包括较低 VOC 有机化合物涂层,如水性丙烯酸涂层和硅基涂层。此外,一些行业专家针对腐蚀/老化试验提出了他们的见解,同时推荐针对特殊应用而开发改进的试验循环。

## 背景

加速腐蚀试验是用于测试耐腐蚀性能的一个很好方法。在加速试验中,相比实际使用环境,实验室暴露条件与实际环境越接近,得到的数据则越有用。

传统的、应用最广泛的加速腐蚀方法是盐雾法,即在 35° C 下连续喷雾,盐溶液浓度为 5%。该试验方法(ASTM B117)在 1914 年左右首次应用于腐蚀试验。即使长期以来人们都知道传统盐雾法不能最大程度地模拟实际使用环境,然而在很多材料规范中它都被列为必备试验方法。

上世纪六十年代初,工程师和科学家们就尝试建立循环腐蚀试验方法,以更准确地预估出材料的腐蚀性。相比传统的稳态暴露方法,循环腐蚀试验更具有现实意义。由于实际暴露环境通常包括潮湿和干燥两种条件,因此应模拟这些自然循环条件进行实验室加速试验。研究证明,采用循环腐蚀试验,材料的相对腐蚀率、结构和形态与户外更接近。因此,相比传统的盐雾试验,循环腐蚀试验通常与户外环境具有更好的相关性。

目前已设计开发出多种不同的循环腐蚀试验方法。简单循环法(如 prohesion,该方法尤其适用于测定工业防护涂层)包括盐雾和干燥条件之间的循环。更精密的方法则需要采用包含多个步骤的循环,除盐雾和干燥外,还包括静置、潮湿、饱和湿度或其它条件。这些试验均采用潮湿/干燥循环,以开发模拟更接近户外循环条件的实验室条件。综合老化腐蚀试验方法是循环试验的一种,由 Sherwin Williams 公司的研究人员于上世纪八十年代开发出,用于检测工业防护涂层。

#### 综合老化腐蚀试验

Sherwin Williams 研究人员通过 prohesion 试验研究三种涂层体系,发现 prohesion 方法无法 区分以下涂层体系的耐腐蚀性(醇酸(铬酸锌防锈剂) - 醇酸外涂层; 丙烯酸乳胶(偏硼酸钡防锈剂) - 丙烯酸乳胶外涂层; 环氧聚酰胺(磷酸锌防锈剂) - 环氧聚酰胺外涂层)。

理论上,因紫外光曝晒,涂层的老化会相应降低耐腐蚀性能,因此需要开发设计出新的综合老化腐蚀试验方法。新的试验方法综合了 prohesion(ASTM G85)和 QUV 紫外光曝晒两种试验方法(ASTM G154)。

在进行了新的综合老化腐蚀循环试验后,三个涂层体系的性能排序与实际使用环境的排序保持一致(见表 1)。同时发现,综合老化腐蚀方法,相比仅使用 prohesion 方法或传统盐雾方法,产品的总腐蚀程度和形态与户外情况更接近。

表 1: Sherwin Williams 户外与实验室暴露的排序关系

曝晒条件	排序 (最好到最差)
户外一 海洋环境	乳胶>醇酸树脂> 环氧
户外一 工业环境	乳胶=醇酸树脂> 环氧
传统盐雾方法	环氧> 醇酸树脂> 乳胶
Prohesion 方法	乳胶=醇酸树脂 = 环氧
综合老化腐蚀试验循环	乳胶>醇酸树脂> 环氧

Sherwin Williams 的研究员 Brian Skerry 总结认为,综合老化腐蚀试验的排序结果与户外的排序结果最为接近。但也不难推断出,曝晒温度、试验时间和循环顺序最好与最终应用环境相同。

## 综合老化腐蚀试验循环的试验条件

综合老化腐蚀试验循环包括一周的 prohesion 试验和一周的 QUV 加速老化试验交替进行,试验条件如表 2 所示。一般试验持续约 2000h。

表 2: 综合老化腐蚀试验循环的试验条件

	腐蚀循环(1 周,Q-Fog CCT	QUV 循环(1 周)
	试验箱)	
试验	在 25°C(或室温)下喷雾 1h;	60°C下, UVA-340灯管, 紫外光曝晒 4h;
循环	35°C 下干燥 1h*	50°C 下冷凝 4h (纯水)
试 验	* 干燥: 通过往试验箱内输送	Prohesion 溶液配方: 0.05%氯化钠+0.35%
条件说明	新鲜空气,来进行干燥,这样在3	硫酸铵;
	至4个小时内,样品上所有可见的	溶液酸度: pH 5.0 - 5.4;
	水滴均可烘干。	通常试验时间:2,000h

经过深入研究,证明综合老化腐蚀试验循环可对水性涂层的性能进行有效等级评估。该新方法于上世纪九十年代中期被 ISO19977-1&2 和 ASTM D5894标准采用。颜色和光泽保持率数据均在 ASTM D5894标准的测试方案中有所说明。

#### 综合老化腐蚀试验方法的验证

克利夫兰涂层学会(CCS)、钢结构油漆委员会(SSPC)和几家制造商已对综合老化腐蚀试验进行了深入研究。研究已证明,相比其它加速腐蚀试验,该试验方法可更真实模拟表面腐蚀形貌、腐蚀产物形成和涂层性能差异。采用综合试验法得出的试验结果与户外评估结果更接近(见表 3)。

钢结构油漆委员会(SSPC)对 15 个不同涂层体系进行了试验,包括醇酸、丙烯酸、环氧和聚氨酯体系。SSPC 比较了综合老化腐蚀试验、传统盐雾试验、采用 5%氯化钠溶液的循环盐雾试验、prohesion 试验和两种循环浸泡试验的结果与户外 31 个月腐蚀的结果。

表 3: 不同试验循环和实际海洋环境的相关性

实验室试验方法	与严酷海洋环境的相关系数
传统盐雾试验	- 0.11
Prohesion 试验	0.07
循环浸泡试验	0.48
循环浸泡与紫外光曝晒综合试验	0.61
综合老化腐蚀试验	0.71

SSPC 研究确认,综合老化腐蚀试验对户外海洋暴露腐蚀的模拟最好。

克利夫兰涂料技术学会(CSCT)研究了多个实验室加速腐蚀试验与严酷户外应用环境的相关性。研究的加速试验包括盐雾(ASTM B117)、潮湿-干燥循环(5%盐溶液)、prohesion 和综合老化腐蚀试验。户外试验场包括新泽西州、北卡罗莱纳州海岸、佛罗里达州、加利福尼亚内陆、加利福尼亚海岸、俄亥俄州、密苏里州及俄勒冈州。试验样品是以冷轧钢板为底材的 9 种涂层。

评估方法采用 ASTM 方法,评估漏电、生锈、起泡、丝状腐蚀和镜面光泽等项目。用 spearman 相关系数来比较户外结果与实验室结果。

比较起泡和表面生锈程度时, CSCT 发现 ASTMB117 盐雾法与户外环境相关性不大。采用 5% 氯化钠溶液的潮湿-干燥试验法比 B117 盐雾法的相关性稍好。综合老化腐蚀试验与大多数户外试验场的相关性较好。

美国国家公路与运输协会(AASHTO)进行 15 个综合老化腐蚀试验循环,对专用于钢铁表面(如桥梁)的富锌底漆的涂层体系进行评估。如 Corbett 所说: "ASTMB117(常被称作"盐雾"法),是腐蚀试验公认的行业标准,有些人认为该标准已过时,而倾向于使用 ASTM D5894 标准。ASTMD5894 是循环腐蚀试验方法,包括腐蚀试验和紫外光曝晒,该方法与'现实世界'环境条件更接近。"

#### 综合老化腐蚀试验方法的修改

对于大气腐蚀的模拟,ASTM D5894 被公认为是对传统盐雾试验(B117)的实质性改进。然而很难用一种试验方法充分模拟在复杂环境中(如内陆炼油厂)使用的涂层耐腐蚀性能。"在选择试验方案之前,第一步是要定义涂层的使用环境。"

多年来,许多研究人员对综合老化腐蚀试验方法进行修改,以适用于特定材料或应用。以下为几个相关示例:

荒漠工业环境是非常特殊的一种情况。实践证明,在科威特等工业区的条件下,涂层老化似乎 比在西方国家更迅速,这些国家开发大部分涂层体系。在对 11 个工业涂层体系的研究中,将来自 科威特工业地带的五个区域的两年半的数据及相关涂层性能与主要工业环境条件进行了比较。

实验室试验包括了对早期综合老化腐蚀试验方案进行的修改。采用了不同的循环和方案,以便更好地模拟科威特的工业环境。实验室试验综合了采用 5%氯化钠溶液和 3000ppm 硫酸溶液进行 100h 的盐雾试验,然后室温下干燥 16h,再在 QUV 中 60°C 下紫外光照 12h,40°C 下冷凝 12h。研究人员发现该试验循环可提供与科威特工业环境相关性极好的条件。

国际集装箱出租商协会(IICL)针对集装箱涂层已采用更新的综合老化腐蚀试验方法进行试验。由于集装箱需要在海上运输的特点,从而延长了腐蚀的潮湿时间(试验规定在 30°C 下喷雾 4h,在 40°C 下干燥 2h)。

美国联邦公路管理局发现 ASTM D5894 标准的"合理的试验方法"是针对较热气候的,从而开发了针对较冷气候的包含冻/融循环的更新暴露程序。其变更还包括了测试桥梁涂层的机械应力和考虑了热循环。低温暴露后,进行紫外光和冷凝循环,最后进行盐雾和干燥循环。该循环条件参见法国标准 NF T34 - 600 - 1997 的附录 B。

Rohm & Haas 公司对 ASTMD5894 试验稍加修改,采用较低的冷凝和紫外光曝晒温度。针对 其涂层,Rohm & Hass "发现该循环试验的结果与户外暴露的结果更接近。"

## 结论

在开发 **20** 年后,工业专家仍一致认为,综合老化腐蚀试验方法是测试易受光照影响发生退化的涂层耐腐蚀性的最佳方法。该方法已经过一系列的相关加速和户外试验结果的验证。

研究人员通过修改 ASTM 和 ISO 中的方法,加入酸性溶液、进行冻/融循环和其它调整,开发出与产品的最终使用环境更接近的试验条件,对试验结果进行了成功验证。

Sherwin Williams 公司的 Skerry 对此进行了最好的总结:"虽然强烈推荐(综合老化腐蚀试验方法),但这个实验方法并不是万能的。相关性的量化、试验循环条件以及试验步长因素优化方面,还有待进一步改善。尽管如此,该方法仍是目前最可行的试验方法。它提供了多种可能性,使我们能针对特定用户需求进行个性化修改。"





