# 多因素综合海洋气候自然加速试验技术相关性 和加速性验证

# 彭京川, 郭赞洪, 杨晓然

(中国兵器工业第五九研究所,重庆 400039)

摘要:目的 对新研发的多因素综合海洋气候环境自然加速试验技术相对热带海洋气候环境户外暴露试验 的相关性和加速性进行验证。方法 分别采用多因素综合海洋气候环境自然加速试验装置和对应的试验方 法企业标准,以及传统的户外暴露试验方法,以不同表面处理工艺的汽车紧固件、标准金属、有机涂层和 塑料为样品进行验证试验,采用 Spearman 秋相关系数法和加速因子(AF)法对相关性和加速性进行 进一步验证。结果 紧固件、标准金属和有机涂层在多因素综合海洋气候环境自然加速试验和海洋气 候环境户外暴露试验过程中,都表现出相同的腐蚀失效模式。多因素综合海洋气候环境自然加速试 验相对远海场(离海岸线 350 m)户外暴露试验紧固件秋相关系数为1,镀锌镍合金紧固件、无铬锌 铝涂层紧固件、拉弗莱紧固件和石墨烯紧固件的加速倍率分别为 7.7,11.3,10.3,13.5 倍;标准金 属秋相关系数为 0.8, Q235、工业纯铝、工业纯锌和工业纯铜的加速倍率分别为 11.8,11.5,9.3, 3.7 倍。多因素综合海洋气候环境自然加速试验相对海洋平台户外暴露试验标准金属秩相关系数为 1, Q235、工业纯铝、工业纯锌和工业纯铜的加速倍率分别为 3.4,2.1,4.5,2.2 倍。 结论 多因素综合 海洋气候环境自然加速试验相对海洋气候环境户外暴露试验具有良好的相关性,而且对海洋平台的 相关性更好。对于紧固件表面处理工艺、标准金属和有机涂层而言,多因素综合海洋气候环境自然 加速试验相对海洋气候环境户外暴露试验具有高的加速倍率。

关键词: 自然加速试验; 紧固件; 标准金属; 有机涂层; 加速性; 相关性

**DOI:** 10.7643/ issn.1672-9242.2016.05.016

中图分类号: TJ04; TG172.5 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2016)05-0098-07

# Relativity and Acceleration Verification of Multi-factors Integrated Marine Climate Natural Accelerated Test Technologies

PENG Jing-chuan, GUO Zan-hong, YANG Xiao-ran (Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT: Objective** To verify the relativity and acceleration of multi-factors integrated marine climate natural accelerated test technologies to outdoor exposure test in tropic marine climate. **Methods** Multi-factors integrated marine climate natural accelerated test device, relative enterprise standards as well as traditional marine climate outdoor exposure were adopted to test and verify automobile fasteners of different surface treatment technologies, standard metals, organic coatings and plastics as

Biography: PENG Jing-chuan(1952-), Male, from Yuechi, Sichuan, Engineer, Research focus: Environmental test technology.

收稿日期: 2016-08-16; 修订日期: 2016-08-23

Received: 2016-08-16; Revised: 2016-08-23

作者简介:彭京川(1962一),男,四川岳池人,工程师,主要研究方向为环境试验技术。

• 99 •

specimen. Spearman order relativity coefficient method and acceleration factor method were used to further verify the relativity and acceleration. **Results** Automobile fasteners, standard metals and organic coatings indicated that their corrosion failure modes were the same in multi-factors integrated marine climate natural accelerated test and tropic marine climate outdoor exposure test. For the accelerated test to outdoor exposure test in the exposure site 350 meters from South China Sea, order relativity coefficient of fasteners was 1, and the acceleration rate of zinc nickel alloy plated fastener, chromium free zinc aluminum alloy coated fastener, LAF R E coated fastener and Graphene coated fastener was 7.7, 11.3, 10.3 and 13.5 respectively; order relativity coefficient of standard metals was 0.8, and the acceleration rate of Q235, industrial pure aluminum, industrial pure zinc, and industrial pure copper was 11.8,11.5,9.3 and 3.7 respectively. For the accelerated test to outdoor exposure test in the marine platform, order relativity coefficient of standard metals was 1, and the acceleration rate of Q235, industrial pure aluminum, industrial pure aluminum, industrial pure zinc, and industrial pure copper was 3.4, 2.1, 4.5 and 2.2 respectively. **Conclusion** Multi-factors integrated marine climate natural accelerated test technology has good relativity to tropic marine climate outdoor exposure, and has better relativity to marine platform exposure. The technology also has high acceleration rate to traditional marine climate outdoor exposure for surface treatment technologies of automobile fasteners, standard metals and organic coating.

KEY WORDS: natural accelerated test; fastener; standard metal; organic coating; acceleration; relativity

自然加速试验是在自然环境条件下强化某些 主要环境因素,从而加速材料腐蚀的一种试验<sup>[1]</sup>, 其优点是与自然环境试验的相关性好,同时具备较 高的加速性。目前,大气环境中的自然加速试验大 多是以强化某一因素的单因素为目的的试验,如强 化光的跟踪太阳暴露试验、强化表面润湿的周期喷 淋试验、强化温度效应的黑箱试验。海洋气候环境 是各类气候环境中最严酷的一种,装备及材料的失 效大多发生在这类环境中。在海洋气候环境中,影 响材料或制品腐蚀(老化)的主要因素包括光、氯 离子沉降、温度、湿度等,这些因素还存在协同效 应,这是导致单因素强化的自然加速试验或单因素 模拟的实验室环境试验相关性不理想的原因,也是 这些试验方法适用范围较窄的原因。为了提高自然 加速试验的相关性和加速性,提出了多种主要因素 同时强化的自然加速试验思路,研制了能实现太阳 辐射、氯离子(或其他污染物)、温度和干湿循环 的多因素综合海洋气候环境自然加速试验环境试 验系统<sup>[2]</sup>。同时采用(ISO 9223 规定的)标准金属、 工程塑料、有机涂层进行试验验证,初步说明该系 统具有良好的加速性和相关性,可用于海洋平台、 海岛、和舰船甲板上用的材料、工艺及其制品的环 境适应性快速试验和评价。在前期验证试验的基础 上,已经在汽车零部件表面处理工艺的快速评价方 面得到应用,同时也进一步验证了这种多因素综合 海洋气候自然加速试验技术的加速性和相关性。尽 管试验数据还不够全面,但依然能够说明多因素综 合海洋气候自然加速试验技术具有高的加速性和 优良相关性。

# 1 相关性加速性研究现状

相关性和加速性是评价各种加速试验技术优劣 的重要指标,国内外在这方面开展了较多研究<sup>[3-4]</sup>。 2008年,苏艳、何德洪和张伦武等,在江津地区 湿热环境研究了跟踪太阳反射聚能自然加速试验 与朝南 45°角自然暴露试验的加速性和相关性<sup>[5]</sup>; 何德洪、肖敏和周漪等,以3种不同配方的丙烯酸 涂料为试验对象,研究了黑箱加速大气暴露试验和 江津地区朝南 45°角大气暴露试验的加速性和相关 性<sup>[6]</sup>; 2014年,田玉琬、程学群和李晓刚等,采用 周浸腐蚀试验模拟海洋大气环境,通过对比钢在室 内和室外环境中的腐蚀形貌、腐蚀产物、腐蚀动力 学及腐蚀机理等,定性和定量地评价了模拟加速试 验和大气暴露试验的相关性<sup>[7]</sup>。在环境试验技术中, 加速性和相关性评价是不可分开的,并且首先考虑 相关性,再分析加速性,计算加速因子。由于相关 性的前提是腐蚀或失效机理相同,因此相关性和加 速性评价的步骤是:腐蚀或失效机理分析→相关性 分析(包括相关系数计算)→加速性分析(包括加 速因子计算)。相关性评价的主要方法有皮尔逊 (Pearson) 积矩相关系数法、Spearman 秩相关系 数(rhos)法和灰色关联分析法;加速性评价方法一 般采用加速因子(AF)法或加速转换因子(ASF) 法<sup>[8-9]</sup>。国外对不同环境试验技术的加速性和可信 性(包括腐蚀机理和试验结果排序是否与现场试验 一致)做过系统的试验研究,得出了提高加速性将 降低可信性的结论,如图1所示。由于在分析相关

性的时候,已经把腐蚀机理一致性作为前提条件, 这里所说的相关性便基本上等同于图 1 所说的可 信性。从图 1 可以看到,列举的加速试验方法未包 含多因素综合强化技术和模拟加速试验技术。笔者 有理由认为通过合理的综合强化或模拟,应该能够 找到加速性和相关性都优良的新方法。



图 1 阿特拉斯对各种环境试验方法的加速性和可信度之间关系的评价 Fig.1 Evaluation of the relation between acceleration and confidence by Atlas

# 2 试验验证

# 2.1 试验设备

试验采用西南技术工程研究所研制的多因素 综合海洋气候环境自然加速试验系统(命名为高加 速自然环境试验系统),安装位置为海南万宁试验 站。该系统由日点轨迹双轴跟踪平台、带高透光玻 璃顶盖的智能喷雾试验箱和综合控制柜构成,其结 构和外观如图2所示。

该系统的工作原理是:通过跟踪太阳,使试验 箱里面的样品表面始终正对太阳,最大限度提高样 品表面的太阳辐射强度;采用表面湿润传感器检测 样品表面湿润度,再根据样品表面湿润度控制喷雾; 通过两侧风机控制风速,加快干湿循环;通过在喷 雾溶液中加入氯化物,提高氯离子沉降速率;通过 跟踪太阳和/或使用加热系统,提高箱内空气和样 品表面温度。

该系统的主要技术指标:太阳跟踪方法为日点 轨迹跟踪;太阳跟踪精度为±1°;喷淋方式为优化 自动控制和时间控制;喷淋介质为过滤海水;样品 室尺寸为 1800 mm×1200 mm×400 mm。



- 图 2 多因素综合海洋气候环境自然加速试验系统的外观 和结构
- Fig.2 Appearance and structure of the multi-factors integrated marine climate natural accelerated test system

### 2.2 试验方法

试验方法采用西南技术工程研究所企标 Q/CD 3264—2012《海洋大气环境多因素综合自然加速试验方法》。

### 2.3 试验样品

试验样品为汽车用紧固件(包括镀锌镍合金、 无铬锌铝涂层、拉弗莱和石墨烯四种表面处理工 艺)、标准金属(包括 Q235、工业纯铝、工业纯 锌和工业纯铜)、有机涂层和塑料。

# 2.4 外观评价

样品外观和形貌测试参照 GB/T 1766—2008 进行,一个月内每天观测,一个月后每5天观测1 次。观测的主要项目包括保护层初期腐蚀时间、保 护层 10%面积腐蚀时间和基体金属 10%面积腐蚀 时间。

# 3 结果与讨论

# 3.1 验证试验结果

# 3.1.1 紧固件防护工艺样品

紧固件防护工艺样品的多因素综合海洋气候 环境自然加速试验结果和外观形貌演变过程见表1 和图 3。户外暴露试验结果和外观形貌演变过程见 表 2 和图 4。

# 3.1.2 标准金属和塑料样品

试验后标准金属腐蚀质量损失和塑料的拉伸 强度变化结果见表 3。采用 X 射线光电子能谱对标 准金属腐蚀产物成分进行分析,结果见表 4。 表 1 紧固件多因素综合海洋气候环境自然加速试验结果

 Table 1
 Multi-factors integrated marine climate natural accelerated test result of fasteners

样品 编号	样品名称	保护层初 期腐蚀 时间/d	保护层 10%面积腐 蚀时间/d	基体 10% 面积腐蚀 时间/d
1	镀锌镍合金紧固件	5	12	35
2	无铬锌铝涂层紧固件	5	12	40
3	拉弗莱紧固件	8	15	35
4	石墨烯紧固件	5	10	20

#### 表 2 紧固件远海场户外暴露试验结果

Table 2 Outdoor exposure test result of fasteners in wanning exposure site 350 meters from South China Sea

样旦		保护层	保护层	基体 10%
伯旦	样品名称	初期腐蚀	10%面积腐	面积腐蚀
细与		时间/月	蚀时间/月	时间/月
1	镀锌镍合金紧固件	1	2	9
2	无铬锌铝涂层紧固件	3	7	>12
3	拉弗莱紧固件	6	7	12
4	石墨烯紧固件	6	7	9



图 3 多因素综合海洋气候环境自然加速试验过程中紧固件的外观形貌演变过程 Fig.3 Changing process of fastener appearance during multi-factors integrated marine climate natural accelerated test



图 4 万宁站远海场户外暴露试验过程中紧固件的外观形貌演变过程

Fig.4 Changing process of fastener appearance during Wanning exposure site 350 meters from South China Sea

表 3 标准金属和塑料验证试验结果 Table 3 Verification test result of standard metal and plastics

表 4 腐蚀产物的 X 射线光电子能谱 Table 4 X ray photoelectron energy spectrum

时间/ 月	标准	金属腐蚀	由质量损	失/g	塑料拉伸强度 /MPa	
	钢	铝	锌	铜	PE	PVC
			远海暴露	场		
1	1.148	0.003	—	0.083	26.2	15.9
3	2.014	0.010	—	0.111	25.8	16.3
6	3.836	0.017	0.312	0.321	19.0	16.8
海洋平台						
1	2.156	0.006	_	0.145	26.4	16.0
3	—	0.015	—	0.213	26.5	16.2
6	13.313	0.093	0.637	0.540	18.8	16.5
多因素综合海洋气候环境自然加速试验系统						
1	12.239	0.138	—	0.450	26.6	15.4
3	25.008	0.146	—	0.691	20.4	15.1
6	45.435	0.196	2.893	1.181	17.2	15.4

样品材料	试验环境	腐蚀产物成分	
钢	多因素综合海洋气候环 境自然加速试验系统	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, FeCl <sub>3</sub>	
	远海暴露场	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, FeCl <sub>3</sub>	
	海洋平台	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, FeCl <sub>3</sub>	
611	多因素综合海洋气候环 境自然加速试验系统	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
粨	远海暴露场	$Al_2O_3$	
	海洋平台	$Al_2O_3$	
	多因素综合海洋气候环 境自然加速试验系统	ZnCl <sub>2</sub> , ZnO	
锌	远海暴露场	ZnCl <sub>2</sub> , ZnO	
	海洋平台	ZnCl <sub>2</sub> , ZnO	
ha	多因素综合海洋气候环 境自然加速试验系统	CuO, CuCl <sub>2</sub>	
锕	远海暴露场	CuO, CuCl <sub>2</sub>	
	海洋平台	CuO, CuCl <sub>2</sub>	

#### 3.1.3 有机涂层验证试验结果

采用丙烯酸系有机涂层进行验证。该涂层采用 A3 钢为基材,再进行磷化和喷涂。涂层平均厚度 为 30 μm。在多因素综合海洋气候环境自然加速试 验过程中,半个月出现锈点。由于外观变化速度太 快,造成色差和光泽测试数据不可用。从外观变化 上可以看出,多因素综合海洋气候环境自然加速试 验与海洋平台和远海暴露场试验出现的失效形式 相同,都是首先出现锈点,然后是锈点增多并进一 步扩大。多因素综合海洋气候环境自然加速试验1 个月的外观变化比海洋平台试验6个月还严重,如 图 5 所示。



# 3.2 相关性分析

根据试验结果,多因素综合海洋气候环境自然 加速试验和户外暴露试验过程中,紧固件防护工艺 样品的外观形貌演变规律基本一致。其表面防腐层 的初期腐蚀都是疏松的白色腐蚀产物,接着腐蚀产 物不断生长,进一步出现基体金属的棕红色腐蚀产 物。这说明两种试验过程中的紧固件腐蚀机理相同。

四种标准金属在远海暴露场和海洋平台暴露 试验以及多因素综合海洋气候环境自然加速试验 后,四种标准金属的腐蚀产物成分与试验方法无关, 只与金属种类有关。说明标准金属在3种试验中腐 蚀失效模式基本一致。

丙烯酸系有机涂层多因素综合海洋气候环境 自然加速试验与海洋平台和远海暴露场试验出现 的失效形式相同,都是首先出现锈点,然后是锈点 增多并进一步扩大。说明丙烯酸系有机涂层在3种 试验中腐蚀失效模式基本一致。 采用 Spearman 秩相关系数法,可以对紧固件和标准金属的秩相关系数。计算秩差 d<sub>i</sub>和秩相关系数 rho<sub>s</sub>,其计算公式为:

$$d_i = x_i \cdot y_i$$
  
 $rho_s = 1 - 6\sum_{i=1}^n d_i^2 / (n^3 - n)$ 

式中: di为秩差; n为参比试样组数。

紧固件保护性能优劣排序见表 5, 秩相关系数 为 1。

### 表 5 紧固件试验结果排序

Table 5 Test result ordering of fasteners

防护工艺	多因素综合海洋 气候环境自然加 速试验排序	户外暴露 试验排序	秩差
镀锌镍合金紧固件	3	3	0
无铬锌铝涂层紧固件	2	2	0
拉弗莱紧固件	1	1	0
石墨烯紧固件	4	4	0

标准金属腐蚀失重排序见表 6。根据表 6 和秩 相关系数 *rho*s 计算公式,可算出多因素综合海洋气 候环境自然加速试验相对远海场和海洋平台户外 暴露试验的秩相关系数分别为 0.8 和 1。

表 6 标准金属腐蚀失重排序 Table 6 Standard metals corrosion loss ordering

标准 金属	多因素综合海洋 气候环境自然加 速试验排序	远海场/海洋平 台户外暴露试验 排序	秩差
Q235	1	1/1	0/0
工业纯铝	4	4/4	0/0
工业纯锌	2	3/2	-1/0
工业纯铜	3	2/3	1/0

# 3.3 加速性分析

由于自然加速试验本身也存在环境条件的周 期变化,其变化周期与所处环境的变化周期相同, 因此,严格来讲,在计算加速倍率时必须采用1年 的自然加速试验数据。采用其他试验时间段的试验 数据计算加速倍率存在较大误差,只能用于粗略估 算。如果用于服役寿命预测,为了提高预测结果得 准确性,很有必要采用1年以上的试验数据;如果 用于工艺筛选,则只要求同等条件结果比较,为了 缩短试验周期,在能够分辨出差异的条件下可以采 用短期的自然加速试验数据。

采用加速因子(AF)法,根据基体紧固件保 护层10%面积腐蚀时间计算加速倍率。计算结果为: 多因素综合海洋气候环境自然加速试验相对于远 海场户外暴露试验,镀锌镍合金紧固件、无铬锌铝 涂层紧固件、拉弗莱紧固件和石墨烯紧固件的加速 倍率分别为7.7,11.3,10.3,13.5倍。同样采用加 速因子(AF)法,根据腐蚀质量损失计算加速倍 率。计算结果为:多因素综合海洋气候环境自然加 速试验相对于远海场户外暴露试验,Q235、工业 纯铝、工业纯锌和工业纯铜的加速倍率分别为11.8, 11.5,9.3,3.7倍;相对海洋平台分别为3.4,2.1, 4.5,2.2倍。

根据有机涂层验证试验结果,可以估算多因素 综合海洋气候环境自然加速试验相对于海洋平台 暴露试验的加速倍率大于 6。根据表 3 的试验结果, 多因素综合海洋气候环境自然加速试验相对于远 海暴露场和海洋平台暴露试验的加速倍率十分接 近,两种塑料 PE 和 PVC 抗拉强度的加速倍率分别 为 1.3 和 1.1 倍。

# 4 结论

 1)紧固件、标准金属和有机涂层在多因素综 合海洋气候环境自然加速试验和海洋气候环境户
 外暴露试验过程中,都表现出相同的腐蚀失效模式。

2)多因素综合海洋气候环境自然加速试验相 对海洋气候环境户外暴露试验具有良好的相关性, 而且对海洋平台的相关性更好。

3)对于紧固件、标准金属和有机涂层而言, 多因素综合海洋气候环境自然加速试验相对海洋 气候环境户外暴露试验具有较高的加速倍率。

# 参考文献:

- 杨晓然,张伦武,张勇智. 自然环境加速试验技术[J]. 装备环境工程,2004,1(1):7—11.
   YANG Xiaoran, ZHANG Lun-wu, ZHANG Yong-zhi. Natural Accelerated Environmental Test Technologies[J]. Equipment Environmental Engineering, 2004, 1(1):7—11.
- [2] 杨晓然, 袁艺, 李迪凡, 等. 高加速自然环境试验系统

的研制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 489—493. YANG Xiao-ran, YUAN Yi, LI Di-fan, et al. Development of Highly Accelerated Natural Environmental Test System [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(6): 489—493.

[3] 牟献良,田月娥,汪学华. 碳钢和低合金钢模拟加速试验与大气腐蚀试验的相关性[J].环境技术,2001,19(4): 14—17.

MOU Xian-liang, TIAN Yue-e, WANG Xue-hua. The Relativity of the simulated Accelerated Test of Carbon Steel and Low Alloy Steel and Atmospheric Corrosion Test[J]. Environmental Technology, 2001, 19(4): 14–17.

- [4] 王艳艳, 宣卫芳, 王一临. 实验室光源暴露试验与户外环 境试验相关性研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 49—52.
   WANG Yan-yan, XUAN Wei-fang, WANG Yi-lin. Study of the Relativity between Laboratory Light Sources Exposure Test and Outdoor Exposure Test[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(6): 49—52.
- [5] 苏艳,何德洪,张伦武,等.跟踪太阳反射聚能自然加速试验光热强化效应和相关性研究[J].中国腐蚀与防护学报,2008,28(5):311—315.
  SU Yan, HE De-hong, ZHANG Lun wu, et al. Research on Intensifying Effect and Correlativity of Sun Tracking Energy Concentrated Natural Accelerated Test[J]. Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection, 2008, 28(5):311—315.
- [6] 何德洪,肖敏,周漪,等.黑箱加速大气暴露试验热强化 效应和相关性研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 43—47. HE De-hong, XIAO Min, ZHOU Yi, et al. Research on Heat Intensifying Effect and Correlativity of Black Box Atmospheric Accelerated Exposure Test[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(2): 43—47.
- [7] 田玉琬,程学群,李晓刚.海洋大气腐蚀的室内模拟加 速试验方法研究[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(8): 781—784.
   TIAN Yu-wan, CHENG Xue-qun, LI Xiao-gang. A Study of Simulated Indoor Accelerated Testing Method for Marine Atmosphere Corrosion[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(8): 781—784.
- [8] 袁敏, 王忠. 涂装工艺组合/综合环境试验技术综述[J]. 环境技术, 2011, 29(6): 7—11.
   YUAN Min, WANG Zhong. Overview of Composite and Combined Environmental Test for Military Equipment Coating[J]. Environmental Technology, 2011, 29(6): 7—11.
- [9] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京: 航空工业出版 社, 2003: 215—223.
  WANG Xue-hua. Natural Environmental Test Technology [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2003: 215—223.