

## 多因素综合海洋气候模拟加速试验技术 在紧固件表面处理工艺筛选中的应用

王俊芳, 李希, 殷宗莲, 杨晓然

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 进行表面处理工艺筛选。**方法** 采用海洋气候多因素综合模拟加速试验技术,对镀锌三价铬钝化、镀锌六价铬钝化、镀锌镍合金、无铬锌铝涂层、拉孚铼工艺和石墨烯涂层6种汽车紧固件表面处理工艺进行试验。测定保护层初期腐蚀、保护层腐蚀10%(面积)和基体金属腐蚀10%(面积)的时间,根据检测数据评价上述工艺的保护性能并进行优劣排序。与万宁站户外暴露试验结果对比分析,验证筛选结果的正确性,同时评价海洋气候多因素综合模拟加速试验技术的加速性和相关性。**结果** 6种表面处理工艺出现保护层初期腐蚀的时间分别为24、48、48、48、144、72 h;保护层腐蚀10%(面积)的时间分别为48、72、72、72、216、144 h;基体金属腐蚀的时间分别为216、168、432、432、432、216 h。腐蚀外观形貌变化过程与户外暴露试验相似,平均加速倍率为21。**结论** 上述工艺保护性能优劣排序为拉孚铼工艺、无铬锌铝涂层、锌镍合金镀层、石墨烯、镀锌三价铬钝化和镀锌六价铬钝化。海洋气候多因素综合模拟加速试验技术与户外暴露试验结果相比具有高加速性和良好相关性,筛选结果正确。

**关键词:** 多因素综合模拟加速试验;紧固件;表面处理工艺;海洋气候;筛选

**中图分类号:** TG174.44; TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)02-0175-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.028

### Application of Multi-factor Integrated Simulation of Marine Climate and Acceleration Test Technologies in Screening of Fastener Surface Treatment Technologies

WANG Jun-fang, LI Xi, YIN Zong-lian, YANG Xiao-ran

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To screen surface treatment technologies. **Methods** Six kinds of automobile fastener surface treatment technologies, trivalence chromium passivated zinc plating, hexad chromium passivated zinc plating, zinc-nickel alloys plating, chromium free zinc aluminum plating, LAFRE<sup>®</sup>, and Graphene coating, were tested using a new technology—multi-factor simulation of marine climate and acceleration test technology. Initial corrosion time, the time of 10% surface treatment area corrosion, and the time of 10% base metal area corrosion were measured with net eye inspection method. The protection ability of the above surface treatment technologies was evaluated with inspection data. The correctness of the screening result, the acceleration and relativity of the new technology were validated through comparison and analysis with outdoor exposure test results of Wanning exposure site. **Results** The initial corrosion time of the above surface treatment technologies was 24, 48, 48, 48, 144 and 72 hours respectively; the time of 10% surface treatment area corrosion was 48, 72, 72, 72, 216 and 144 hours respectively; the time of 10%

收稿日期: 2015-10-26; 修订日期: 2015-12-05

Received: 2015-10-26; Revised: 2015-12-05

作者简介: 王俊芳(1963—),女,主要研究方向为表面工程。

**Biography:** WANG Jun-fang (1963—), Female, Research focus: surface engineering.

base metal corrosion area was 216, 168, 432, 432, 216 and 216 hours respectively. The surface morphology changing process was similar with outdoor exposure and the average acceleration ratio was 21. **Conclusion** The rank by the protection ability of the above surface treatment technologies is LAFRE<sup>®</sup> technology, chromium free zinc aluminum plating, zinc-nickel alloy plating, Graphene coating, trivalence chromium passivated zinc plating, and hexad chromium passivated zinc plating. The screening is correct. The multi-factor integrated simulation of marine climate and acceleration test technologies have high acceleration and good correlativity with outdoor exposure.

**KEY WORDS:** multi-factor integrated simulation and acceleration test; fastener; surface treatment technologies; marine climate; screening

随着我国汽车工业的发展,与之配套的表面处理技术也不断发展。目前表面处理技术繁多,在防腐性能和成本方面有较大的区别。针对汽车紧固件在海洋性气候环境的应用,本文选择镀锌三价铬钝化、镀锌六价铬钝化、镀锌镍合金、无铬锌铝涂层、拉孚铈和氟化石墨烯工艺,对常用和较新的表面处理技术进行试验筛选。其中,拉孚铈和氟化石墨烯工艺是新工艺。氟化石墨烯具有耐高温、耐腐蚀性、耐摩擦性、化学性质稳定等,因此是一种优异的防腐蚀涂层<sup>[1]</sup>。拉孚铈(LAFRE<sup>®</sup>)工艺是一种超薄锌铝涂覆工艺,其厚度虽然只有5  $\mu\text{m}$ ,但其耐盐雾试验可达2000 h以上。锌铝涂层无氢脆,同时有较好的耐蚀性,可以解决紧固件在海洋大气环境中的腐蚀问题<sup>[2-5]</sup>。锌镍合金镀层的耐蚀性优良,厚度相同时,锌镍合金镀层的耐蚀性高于镀锌层和镀镉层<sup>[6]</sup>。

传统的试验筛选方法有户外暴露试验<sup>[7]</sup>、盐雾试验等。耐海洋性气候性能的工艺筛选最可靠的方法是采用海洋大气户外暴露试验,但由于其试验周期较长而限制使用<sup>[8]</sup>。盐雾试验方法是由J A Capp于1914年提出,并用于模拟海洋性气候的耐腐蚀试验<sup>[9]</sup>。ASTM在1962年正式制定了3种盐雾试验标准:中性盐雾试验、醋酸盐雾试验(AASS)、醋酸氯化铜盐雾试验(CASS)。到目前为止,盐雾试验仍然是评价海洋气候环境适应性,开展防腐工艺筛选的常用试验方法<sup>[10-14]</sup>。但在长期的试验评价实践中,人们发现该方法存在十分严重的缺点,主要问题是试验结果与海洋大气户外暴露结果的相关性差,没有可比性。GJB 150.11A—2009《军用装备环境试验方法 第11部分 盐雾试验》明确指出盐雾试验方法存在6个局限,其中包括“不重现海洋大气环境的影响”<sup>[15]</sup>。在防护工艺筛选方面,盐雾试验方法固有的缺点将对筛选结果的采用带来较大的风险。为了快速正确进行汽车紧固件防护工艺筛选,本文采用自主研发的海洋气候多因素综合模拟加速试验技术,对上述6种汽车紧固件表面处理工艺进行试验评价。为了验证试

验结果的正确性以及新方法的加速性,文中将户外暴露试验结果与本试验结果进行对比分析。

## 1 试验

本研究采用自主研发的多因素综合海洋气候模拟加速试验箱和《多因素综合海洋气候环境模拟加速试验方法》企业标准。该试验箱能实现光照、氯离子沉降、温度、湿度和风速5个因素的同时施加和控制。针对表面处理工艺,1个试验周期为1个明周期和1个暗周期,其中,明周期时间为2 h,暗周期时间为0.5 h。明周期条件为:氙灯辐照度 $1120\text{ W/m}^2$ ,紫外灯辐照度 $1.1\text{ W}@310\text{ nm}$ ,温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$ ,相对湿度75%,盐雾3.5%(质量分数)氯化钠溶液,沉降率 $30\text{ s}/30\text{ min}@20\text{ mL}/(\text{h}\cdot80\text{ cm}^2)$ ,风速 $2\text{ m/s}$ 。暗周期条件为:氙灯辐照度 $0\text{ W/m}^2$ ,紫外灯辐照度 $0\text{ W}@310\text{ nm}$ ,温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,相对湿度85%,盐雾 $0\text{ mL}/(\text{h}\cdot80\text{ cm}^2)$ ,风速 $1\text{ m/s}$ 。

试验样品为汽车用螺栓,分别采用镀锌三价铬钝化、镀锌六价铬钝化、镀锌镍合金、无铬锌铝涂层、拉孚铈和石墨烯6种表面处理工艺。

样品外观和形貌测试参照肉眼和低倍放大镜进行,观测周期为30、60、90、180、270、360……(每周时间长度为2.5 h),达到试验目的或样品破坏时试验终止。观测的主要项目包括保护层初期腐蚀、保护层腐蚀10%(面积)和基体金属腐蚀10%(面积)的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验结果

紧固件防护工艺的海洋气候多因素综合模拟加速试验结果见表1。海洋气候多因素综合模拟加速试验过程中紧固件的外观形貌演变过程如图1所示。部分紧固件在万宁站户外暴露试验结果见表2,外观形貌演变过程如图2所示。

表 1 海洋气候多因素综合模拟加速试验结果  
Tab.1 Result of multi-factor simulation of marine climate and acceleration test

Sample	Initial corrosion time/h	The time of 10% surface treatment area corrosion/h	The time of 10% base metal corrosion area/h
Trivalence chromium passivated zinc plating	24	48	216
Hexad chromium passivated zinc plating	48	72	168
Zinc-nickel alloys plating	48	72	432
Chromium free zinc aluminum plating	48	72	432
LAFRE <sup>®</sup> coating	144	216	432
Graphene coating	72	144	216

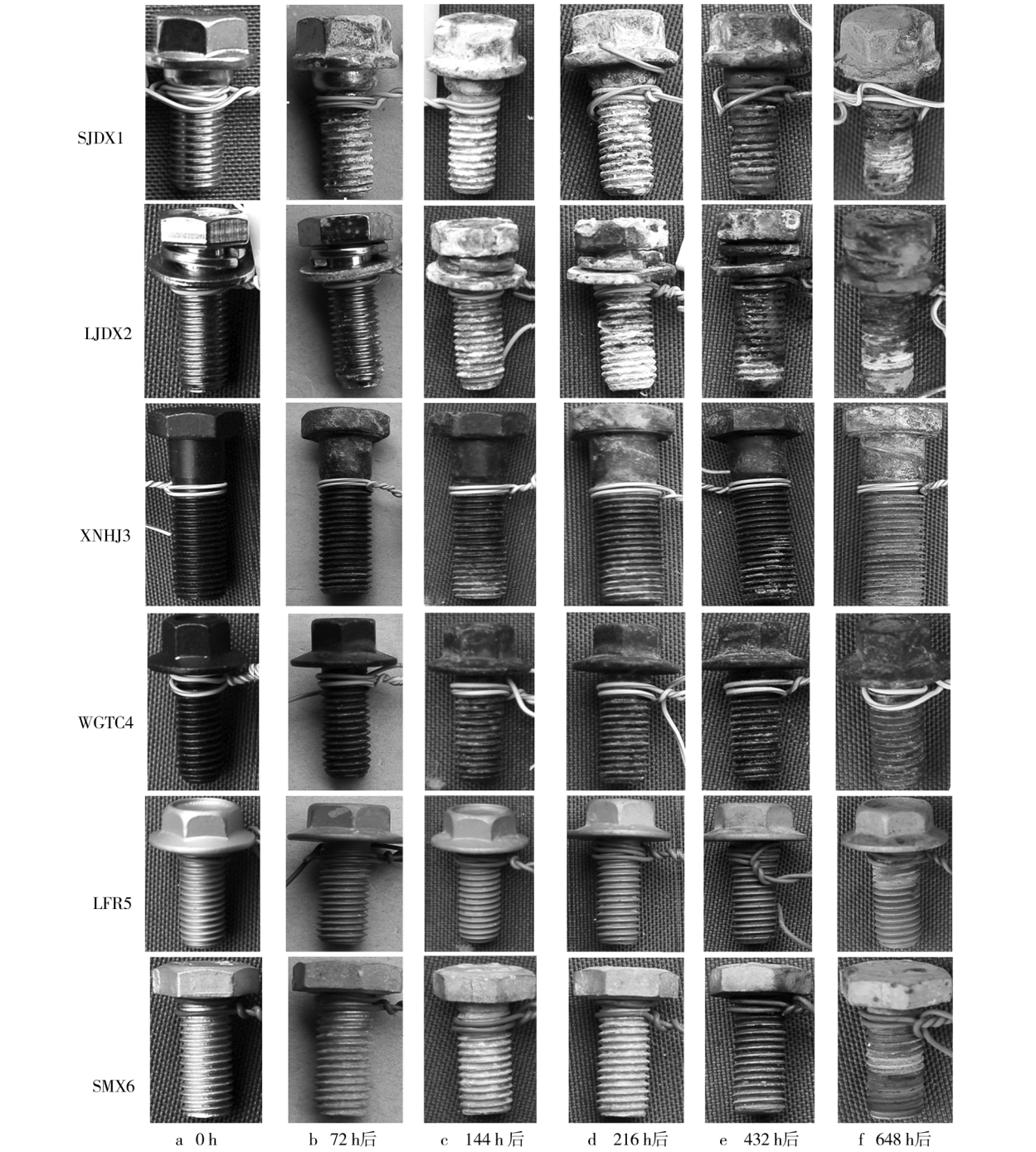


图 1 海洋气候多因素综合模拟加速试验过程中紧固件的外观形貌演变过程  
Fig.1 Changing process of fastener appearance during multi-factor simulation of marine climate and acceleration test



表 2 万宁站户外暴露试验结果  
Tab.2 Result of outdoor exposure in Wanning exposure site

Sample	Initial corrosion time/h	The time of 10% surface treatment area corrosion/h	The time of 10% base metal corrosion area/h
Zinc-nickel alloys plating	1	2	9
Chromium free zinc aluminum plating	3	7	12
LAFRE® coating	7	6	12
Graphene coating	6	7	9

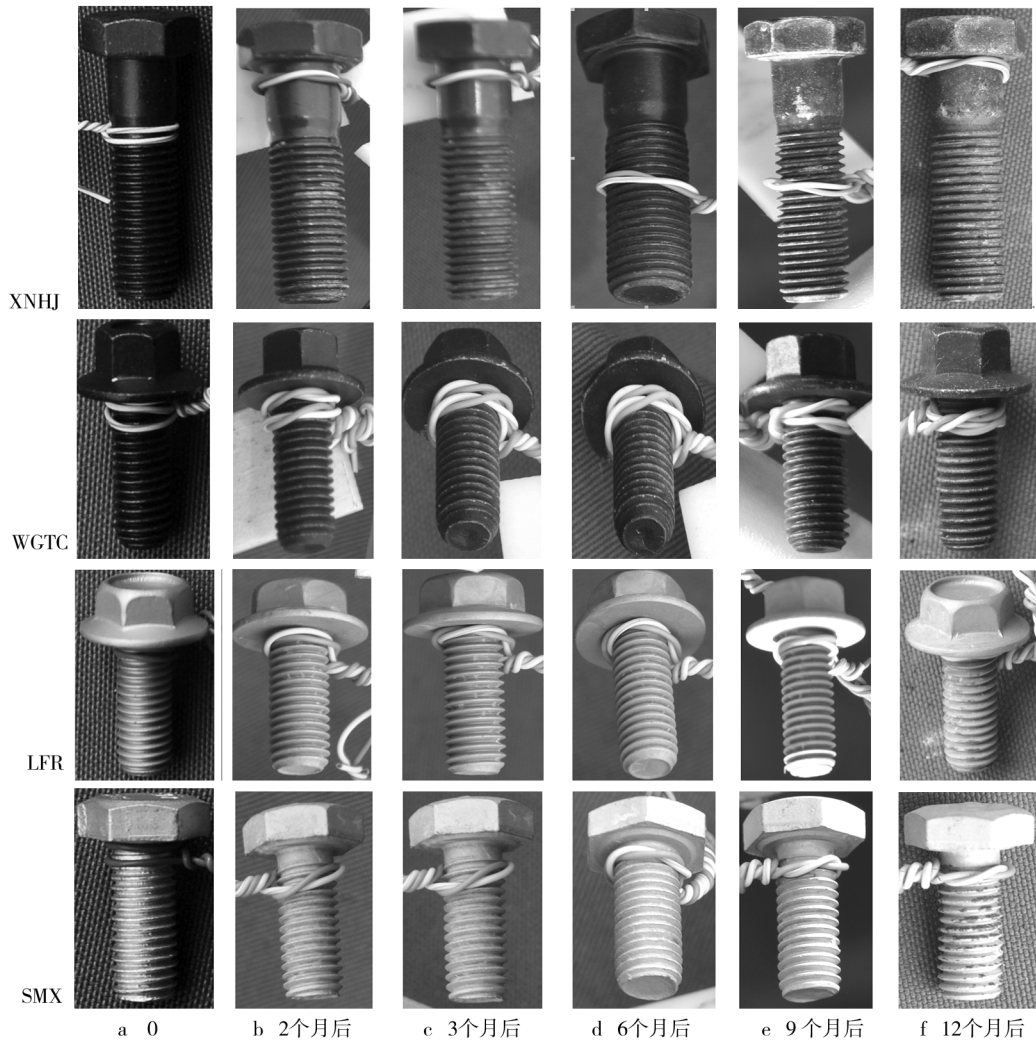


图 2 万宁站户外暴露试验过程中紧固件的外观形貌演变过程

Fig.2 Changing process of fastener appearance during outdoor exposure in Wanning exposure site

## 2.2 讨论

### 2.2.1 多因素综合海洋气候模拟加速试验技术的相关性和加速性

多因素综合海洋气候模拟加速试验技术是一种新的试验技术,是针对现有试验技术存在的相关性和加速性问题而发展出来的新的环境试技术,在工艺筛选中首先要考虑结果的正确性,评价结果是否正确需

要与海洋性户外暴露试验结果的比较。从理论上说,由于综合模拟海洋气候环境中的光照、氯离子沉降、温度、湿度和风速等因素,因而该技术与单独模拟盐雾沉降的盐雾试验方法能更加逼真地模拟海洋气候环境,因而相关性更好<sup>[14]</sup>。图 1 和图 2 分别反映了紧固件防护工艺在多因素综合海洋气候模拟加速试验和海南万宁站户外暴露试验过程中的腐蚀演变规律。镀锌镍合金、无铬锌铝涂层、拉孚铈和石墨烯 4

种工艺腐蚀演变规律基本一致,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基体金属腐蚀机理相同。相关性的好坏体现相关系数的大小,一般相关系数大于0.8说明相关性好。采用 Spearman 秩相关系数法计算秩差  $d_i$  和相关系数  $\rho_s$ <sup>[17]</sup>,其计算公式为:

$$d_i = x_i - y_i \quad (1)$$

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

采用表1和表2数据中基体金属腐蚀10%(面积)时的时间数据进行优劣排序,两者顺序完全一致,各项秩差为0,相关系数等于1,说明多因素综合海洋气候模拟加速试验技术与户外暴露试验的相关性很好。

在加速性方面,采用表1和表2中基体金属腐蚀面积达到10%的时间进行计算分析。无铬锌铝涂层紧固件经过1a的户外暴露体金属腐蚀面积未达到10%,保守估计按1a计算。对镀锌镍合金、无铬锌铝涂层、拉孚铼和石墨烯4种工艺腐蚀加速倍率计算,结果分别为15、20、20、30倍,平均为21倍。说明多因素综合海洋气候模拟加速试验技术相对典型海洋气候试验站户外暴露试验的加速倍率约为21倍。根据拉孚铼厂商提供的资料,该工艺耐盐雾试验达2000h;多因素综合海洋气候模拟加速试验结果表明,该工艺出现出现10%面积保护层腐蚀的时间为216h;出现10%面积基体金属腐蚀的时间为432h。因此,可以粗略计算得到多因素综合海洋气候模拟加速试验技术相对盐雾试验技术的加速倍率为5~10倍。这说明多因素综合海洋气候模拟加速试验技术具有良好的加速性,可以很好应用于车用紧固件防护工艺的快速筛选和评价。

### 2.2.2 6种防护工艺的优劣排序及保护性能评价

本研究对紧固件防护工艺的评价主要通过防护工艺自身耐蚀性和防护工艺的保护性进行优劣排序。主要评价指标包括出现初期腐蚀的时间、腐蚀面积达到10%的时间和腐蚀面积达到20%的时间。初期腐蚀时间主要反映防护工艺自身的耐蚀性;腐蚀面积达到10%的时间包括保护层和基体金属各自腐蚀面积达到10%的时间,分别表征保护层的自身的腐蚀速率和保护性能。

从表1中可以看出镀锌三价铬钝化、镀锌六价铬钝化、镀锌镍合金、无铬锌铝涂层、拉孚铼和石墨烯6种汽车紧固件表面处理工艺中,出现保护层初期腐蚀

的时间分别为24、48、48、48、144、72h;出现10%面积保护层腐蚀的时间分别为48、72、72、72、216、144h;出现10%面积基体金属腐蚀的时间分别为216、168、432、432、432、216h。因此,从保护层自身耐蚀性来说,拉孚铼工艺最优,石墨烯次之。从保护能力来说,镀锌镍合金、无铬锌铝涂层和拉孚铼工艺基本处在同样的等级,都优于其它工艺。综合考虑防护工艺自身的耐蚀性和保护性能,6种防护工艺的优劣排序为拉孚铼工艺、无铬锌铝涂层、镀锌镍合金镀层、石墨烯、镀锌三价铬钝化和镀锌六价铬钝化。拉孚铼工艺具有超薄的特性,不影响公差配合,因此,拉孚铼工艺最适合作为海洋气候环境使用的紧固件表面防护工艺。拉孚铼是锌铝涂层的一种。从试验结果可以看出锌铝涂层和镀锌镍合金镀层都是防护性能优越的涂层,其保护性能远超传统的镀锌钝化工艺。由于石墨烯涂层是新工艺,尽管其保护性能略逊锌铝涂层和镀锌镍合金镀层,石墨烯涂层的保护性能也远超传统的镀锌钝化工艺,是一种很有发展前途的保护层。

## 3 结论

1) 综合考虑防护工艺自身的耐蚀性和保护性能,本项研究所用6种防护工艺的优劣排序为拉孚铼工艺、无铬锌铝涂层、镀锌镍合金镀层、石墨烯、镀锌三价铬钝化和镀锌六价铬钝化。

2) 多因素综合海洋气候模拟加速试验技术与海洋气候户外暴露试验相比,具有良好的相关性和加速性,可以很好应用于车用紧固件防护工艺的筛选和评价。

## 参考文献

- [1] 白瑞,赵九蓬,李垚,等.氟化石墨烯的研究及其在表面处理方面的应用进展[J].表面技术,2014,43(1):131—136.  
BAI Rui,ZHAO Jiu-peng,LI Yao,et al. Research of Fluorinated Graphene and Its Applications in Surface Treatment [J]. Surface Technology,2014,43(1):131—136.
- [2] 张巧云.低碳钢表面锌-铝复合涂层的研究[J].表面技术,2011,40(1):53—55.  
ZHANG Qiao-yun. Study Zinc-aluminum Composite Layer on Low-carbon Steel[J]. Surface Technology,2011,40(1):53—55.
- [3] 李秉忠,王昌辉,董志红,等.电弧喷涂 Zn/Al 伪合金涂层耐蚀性能研究[J].材料保护,2008,41(4):31—32.

- LI Bing-zhong, WANG Chang-hui, DONG Zhi-hong, et al. Corrosion Resistance of Arc-sprayed Pseudo Zn-Al Alloy Coating[J]. Materials Protection, 2008, 41(4): 31—32.
- [4] 边飞龙, 黄燕滨, 时小军, 等. 海洋环境下螺纹紧固件复合防腐技术[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(10): 64—66.
- BIAN Fei-long, HUANG Yan-bin, SHI Xiao-jun, et al. Composite Corrosion Protection Technique for Threaded Fasteners in Marine Environment[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(10): 64—66.
- [5] 舒畅, 刘彬, 周漪. 锌铝/富铝复合涂层在海洋环境中的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 56—59.
- SHU Chang, LIU Bin, ZHOU Yi. Research on Corrosion Resistance of Zn-Al/Rich-Al Composite Coatings in Marine Environment[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 56—59.
- [6] 陈伟, 唐凌燕, 周英. 锌镍合金镀工艺优化及镀层耐腐蚀性的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 110—114.
- CHEN Wei, TANG Ling-yan, ZHOU Ying, et al. Research on Process Optimization of Zn-Ni Alloy Plating and Coating Corrosion Resistance [J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 110—114.
- [7] 王艳艳, 舒畅, 李超. 自然环境谱转化为加速试验环境谱的方法[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 34—38.
- WANG Yan-yan, SHU Chang, LI Chao. Method for Conversion of Natural Environmental Spectra to Accelerated Test Environmental Spectra[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1): 34—38.
- [8] 王凤平, 张学元, 杜元龙. 大气腐蚀研究动态与进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(2): 104—108.
- WANG Feng-ping, ZHANG Xue-yuan, DU Yuan-long. The Review of Atmospheric Corrosion Research [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(2): 104—108.
- [9] 林翠, 王凤平, 李晓刚. 大气腐蚀研究方法进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4): 249—256.
- LIN Cui, WANG Feng-ping, LI Xiao-gang. The Progress of Research Methods on Atmospheric Corrosion[J]. Journal of Chinese Society on Corrosion and Protection, 2004, 24(4): 249—256.
- [10] 陈川, 黄海军, 王俊, 等. 我国湿热海上风电大气区金属重防腐涂层的性能研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 89—94.
- CHEN Chuan, HUANG Hai-jun, WANG Jun, et al. Performance of Metal Heavy-duty Coating in Atmospheric Zone of Humid-hot Sea[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 89—94.
- [11] 钱建才, 许斌, 邹洪庆, 等. 2A12 铝合金硬质阳极氧化及膜层性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 37—41.
- QIAN Jian-cai, XU Bin, ZOU Hong-qing, et al. Preparation and Properties of Hard Anodic Oxide Coating on 2A12 Aluminium Alloy [J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 37—41.
- [12] 张琳, 王振尧, 赵春英, 等. 碳钢和耐候钢在盐雾环境下的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 1—6.
- ZHANG Lin, WANG Zhen-yao, ZHAO Chun-ying, et al. Study on Corrosion Behavior of Carbon Steel and Weathering Steel in Salt Spray Test [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1): 1—6.
- [13] 陈月华, 江德凤, 刘永永. 金属镀金外壳抗盐雾腐蚀工艺的改进[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 93—97, 132.
- CHEN Yue-hua, JIANG De-feng, LIU Yong-yong. Improvement of Anti-spray-salt Corrosion Mechanism of Metal Shells [J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 93—97, 132.
- [14] 刘峰, 宋弘清, 黄政然, 等. 沿海地区输电铁塔防护涂层耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 76—81, 88.
- LIU Feng, SONG Hong-qing, HUANG Zheng-ran, et al. Anti-corrosion Properties of Protective Coatings for Transmission Line Iron Tower in Coastal Area [J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 76—81, 88.
- [15] GJB 150. 11A—2009, 军用装备环境试验方法 第 11 部分 盐雾试验[S].
- GJB 150. 11A—2009, Laboratory Environmental Test Methods for Military Materiel —Part 11 Salt Fog Test[S].
- [16] 王秀静, 陈克勤, 张炬. 金属大气暴露与模拟加速腐蚀结果相关性探讨[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 94—98.
- WANG Xiu-jing, CHEN Ke-qin, ZHANG Ju. Investigation on Correlation of Atmospheric Exposure Test and Accelerated Corrosion Test of Metals [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 94—98.
- [17] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2003.
- WANG Xue-hua. Natural Environmental Test Technology [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2003.

(上接第 143 页)

- [14] 毕爱红, 朱金华, 文庆珍. 颜填料对涂料降温性能的影响[J]. 红外技术, 2007, 29(4): 215—217.
- BI Ai-hong, ZHU Jin-hua, WEN Qing-zhen. Effects of Pigments and Extenders on the Temperature-fall Performance [J]. Infrared Technology, 2007, 29(4): 215—217.
- [15] HG/T 4341—2012, 金属表面用热反射涂料[S].
- HG/T 4341—2012, Heat Reflecting Insulation Coating for Metal Surfaces[S].
- [16] GJB 798—1990, 伪装涂料漆膜颜色[S].
- GJB 798—1990, Colour for Films of Camouflage Paint[S].