

汽车面漆的加速酸蚀研究

John Boisseau ,Donald Campbell ,William Wurst ,Patrick J. Brennan

摘要 :为建立新的汽车酸蚀试验方法开展了一系列的研究工作 ,测试了酸雨的组成和 pH 值 ,统计了降雨频率和持续时间、空气和样品温度等大量的环境参数 ,确认 pH 值、温度、湿度、紫外光谱、样品的辐照量以及样品的放置角度等关键测试参数。通过对这些环境参数的记录分析 ,研制出一种仿酸雨溶液和一个加速测试程序 ,并对一款加速老化试验装置进行了改进 ,使其能极好地模拟户外的酸蚀结果。

关键词 :汽车 ;面漆 ;加速酸蚀 ;研究

中图分类号 :TQ63 文献标识码 :A

Research of Accelerated Acid Etching Test of Automotive Topcoating

Abstract To establish new automobile acid etching test method a series of studies were done to measure the composition and pH value of acid rain to give many statistic environmental parameters include rainfall frequency and lasting time atmosphere and specimen temperature to determine pH value temperature moisture UV spectrum , specimen radiant exposure and place angle as key measure parameters. Based on the analysis of these recorded environmental parameters an artificial acid rain liquid and an accelerated testing procedure were developed and a set of accelerated weathering test installation was improved to simulate better the outdoor acid etching effects.

Keywords automobile ; topcoating ; accelerated acid etching ; study

自 20 世纪 80 年代起 ,人们开始关注酸雨对汽车涂层的破坏程度。销售商和用户都在抱怨酸雨和高温地区的酸雨侵蚀所形成的“环形”或类似“水渍”形的酸蚀斑纹。

一旦涂层表面材料被破坏 ,即形成了酸蚀。这种材料的破坏是由于涂层内化学键发生酸促水解所形成的。当大量聚合物分子链或分子的化学键发生断裂 ,就会发生涂层脱落。因为 ,在蒸发过程中酸在水滴边缘凝结 ,使材料发生严重的破坏 ,从而形成了类似“环状”或“水渍”图案的酸蚀斑纹。

提高汽车涂层抗酸蚀研究的主要目的是开发出一种新的配方 ,可以提高高分子链结构耐酸蚀性能。多数汽车涂层由高颜料组分的涂层(底漆)以及上面覆盖的一层透明的面漆组成。

1 布朗特岛曝露试验及加速酸蚀测试

1.1 布朗特岛 (Blount Island) 曝露试验

佛罗里达州杰克逊威尔的布朗特岛在夏季一直是北美洲酸雨最严重的地区之一。因此 ,该地成为多种汽车涂层抗酸蚀性能评估的户外测试场。每年都有汽车制造商及其供应商将大量的车篷、面板和仪表板放在杰克逊维尔进行测试。车篷、面板和仪表板的尺寸和形状各异 ,但最常见的是黑色 ,用

以得到最严酷的酸蚀结果。选择的测试方法有多种 ,但通常是放置在与水平成 $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 角进行测试。典型的测试周期大约是 14 个星期 ,在每年的 6~9 月进行。测试样品在这 14 个星期内的每个星期都进行酸蚀损失的评定 ,评定采用目测方法 ,即用一块标准面板作为对照。布朗特岛曝露是真实的户外实际测试 ,是准确可靠的。但对产品开发却存有明显的局限性。除了因测试的地理位置和时间的局限外 ,测试还会因每年气候条件的不同而得到不同的测试结果。

1.2 加速酸蚀测试

对汽车面漆抗酸蚀能力的实验室加速试验已经进行了许多研究。当前本行业所使用的方法有梯度棒测试、酸浸蚀测试等。没有一种测试能包含所有导致汽车面漆酸蚀的实际参数 ,如湿度、紫外线、样品朝向、酸液组成等。

2 最新测试方法的开发

BASF 公司认识到开发更逼真的加速酸蚀测试方法的重要性 ,并开始对一些关键参数进行量化处理。现有的氙灯试验箱可以实现大多数的关键参数。

自 1950 年以来 ,氙灯试验箱已经用于测试涂料的耐老化性能 ,并得到广泛运用。氙灯试验箱的氙弧灯光源经过过滤后可真实地模拟太阳光光谱 ,因此

得到广泛运用。传统的氙灯试验箱在其测试室的中心安装有氙灯,测试样品垂直放置在环绕氙灯的样品架上,同时样品架以一定的转速围绕氙灯旋转。这种机型通常被叫做“旋转鼓”式氙灯试验箱。在这种垂直放置样品的系统中,喷洒在样品上的液体会很快地流失。

Q-Panel 实验设备公司开发并推出的 Q-Sun 氙灯试验箱,将氙灯放置在测试室的顶部,测试零件和样板以接近水平角度的方向安置在灯管下方。与传统的“旋转鼓”式试验箱不同,任何喷洒到样品上的液体不会很快流走,可以在样品上停留较长的时间,并缓慢地在样品表面干燥。

BASF 公司的科学家认识到这种样品平面排列的氙灯测试对于再现杰克逊维尔酸性试验特别有用。基于 Q-Panel 公司在老化科学、相关性研究和测试试验箱领域的丰富经验,BASF 公司决定与 Q-Panel 公司联合研究开发更逼真的加速酸蚀测试方法。

2.1 曝露参数的量化

BASF 公司多年来一直在收集佛罗里达州杰克逊维尔曝露场的环境参数。基于这些数据,以下列出了 BASF 公司研究加速酸蚀试验方法应考虑的关键因素。

2.1.1 温度

此前,BASF 公司已意识到杰克逊维尔户外曝露结果中温度的重要性。温度参数参照曝露于杰克逊维尔的实际样品的实时测量,并进行了量化。在 1993 年,实测得高达 80℃的样品温度。在 2002 年,杰克逊维尔对在实际零件和测试样板的户外环境条件下的测量显示,最高样品温度大约为 72℃,见表 1。

表 1 杰克逊维尔样品温度

涂有黑色底漆/面漆的零件	最高温度/℃	
	2002 年度	1993 年度
钢罩	72	80
钢板	63	74
轮毂/仪表板	58	69

注:有关 2 种氙灯试验箱的比较,详见 J.P.Brennan《静态和旋转氙灯试验箱对比:技术问题、实际应用以及不同类型的硬件如何满足新的基于品质的测试方法》。

根据以上数据,采用 80℃作为加速测试中氙灯光照循环的黑板温度。

2.1.2 雨水

BASF 公司的科学家认为,必须使用含有特殊的化学成分和 pH 值的酸性溶液模拟杰克逊维尔的酸雨。从户外观察发现,小于 0.25 cm 的急降雨和薄

云层最容易形成杰克逊维尔酸蚀。研究确定,低 pH 值降雨是产生酸蚀的最主要原因(例如,1989 年杰克逊维尔收集的酸雨其 pH 值为 3.49)。

从杰克逊维尔的气象数据中可以得到,每年 6~8 月间,平均有 10~15 个这样的天气,见表 2。

表 2 上午 11 点到下午 4 点的降雨 (<0.25 cm)天数 d

年份	6 月	7 月	8 月	总量
2000	9	3	3	15
2001	7	4	2	13
2002	5	3	2	10

加速试验室方法中,酸性溶液的 pH 值和化学成分是基于对杰克逊维尔雨水样本进行分析的结果。

2.1.3 湿度和潮湿时间

BASF 公司研究发现,保持与杰克逊维尔的自然曝露环境一致的相对湿度是必要的。这样可以更好地模拟户外长时间的潮湿环境。杰克逊维尔气候数据显示,夏季的平均相对湿度约为 80% (6~8 月)。

对佛罗里达州和其他地区潮湿时间 (TOW) 的研究显示,户外样品一半以上的时间处于潮湿状态,造成测试样品潮湿的主要因素是露水 (Grossman, 1978 年)。在杰克逊维尔的户外观察证实了这一观点,发现多数夏季夜晚,露水在零件和样板上产生凝露。一般来说,露水在第 2 天早晨依然存在。

因此,在试验室加速测试中,在黑暗循环中喷淋纯水用于模拟夜晚凝露。同时,在测试中保持 80% 的相对湿度以模拟杰克逊维尔的夏季环境。

2.1.4 样品放置角度

在杰克逊维尔,当曝露于户外的样板和零件被放置成水平或接近水平的角度时,可得到严重的酸蚀效果。通常来讲,最严重的酸蚀出现在与水平成 0°~5°角的条件下。

为模拟最严酷的曝露条件,Q-Sun 试验箱的样品架改造成与水平成 0°角放置(普通 Q-Sun 试验箱中的样品架为与水平成 10°角放置)。

2.1.5 紫外线

根据 Q-Panel 公司的经验,要获得与户外结果对比的最佳相关性,实验室样品应曝露于与户外类似的光谱能量分布 (SPD) 和类似强度的紫外光照下。Q-Panel 公司对阳光光谱的研究显示,尽管日光光谱在一天中时刻都在改变,在夏日中午阳光最强时 340 nm 处的紫外光强为 0.68 W/m²·nm。Q-Panel 公司的测量结果与 CIE 85 中表格 4 (见附录)以及由 ASTM 的 G03 委员会所建议的新 SMART 2 光谱的结果一致。

在一些旧版的汽车测试标准,例如 SAE J1960 中,使用一个“延伸紫外线”光谱来提高降解速率。这种光谱的缺陷在于包含低于阳光截止点(295 nm)的短波。经验告诉我们,这个光谱可能导致一些涂层在自然条件下不存在的老化现象。因此,新的测试标准,例如 SAE J2527,指定如 ASTM G151 所述的日光过滤器以达到与自然条件更为接近的光谱(这与 ISO 4892-2 和 ISO 11341 所指定的光谱相同)。BASF 公司新的加速酸蚀测试步骤选择了日光过滤器光谱,因为它能更好地模拟自然阳光。Q-Sun 日光过滤器光谱与太阳光谱的比较见图 1。

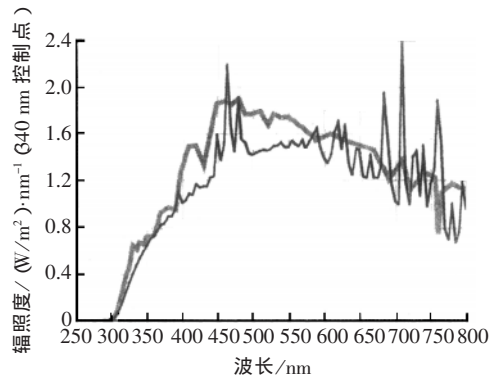


图 1 Q-Sun 日光过滤器光谱与太阳光谱的比较

这样,我们基本确立了 BASF/Q-Sun 实验室测试的一些基本参数,见表 3。

表 3 BASF/Q-Sun 法与户外参数的对比

性能	户外参数	BASF/Q-Sun 法
温度/℃	70~80	80
降雨量	10~15 显著降雨,最低 pH 值 3.5	13 酸液喷淋循环, pH 值 3.4
露水	夜晚露水	黑暗循环水喷淋
相对湿度/%	80 或更高	80
样品放置角度/°	0~5	0
紫外线光谱	24 h 不同	夏日中午阳光
紫外线强度	24 h 不同 0.68 W/m²·nm (440 nm 处光强)	固定不变 0.55 W/m²·nm (440 nm 处光强)

2.2 试验步骤

基于对杰克逊维尔酸雨化学成分的检测, BASF 公司开发了一种仿酸雨溶液。BASF 公司还为 Q-Panel 公司提供了一套 4 种面漆测试样品。

对 Q-Sun 标准氙灯进行试验箱改造以适应测试要求。增加了 0°角的样品架和双重喷淋系统。双重喷淋系统可设定程序,且可分别喷淋纯净去离子水和仿酸雨溶液。

改造后的 Q-Sun 氙灯试验箱可按不同的测试

循环运行,包括连续光照及间断酸液喷淋。Q-Panel 公司确定了一个明暗交替的曝露环境,可以很好地模拟杰克逊维尔的户外酸蚀效果。酸液喷淋量和频率取决于对户外的模拟效果。

在经过若干次对比研究后,开发了一种优化的曝露循环。在测试循环确定后,测试样品被置于 Q-Sun 中,并在 200 h 后每过 100 h 对样品进行检查,见表 4。

表 4 BASF 公司加速酸蚀测试曝露循环

第一步 1 min	黑暗循环:酸雨喷淋
第二步 3 h 50 min	黑暗循环:黑板温度 38℃;空气温度 38℃;RH 80%
第三步 12 h	光照循环 0.55 W/m²·nm (440 nm 处光强);日光过滤器;黑板温度 80℃;空气温度 55℃;RH 80%
第四步 27 min	同第二步
第五步 1 min	黑暗循环:去离子水喷淋
第六步 3 h 50 min	同第二步
第七步 1 min	黑暗循环:去离子水喷淋
第八步 3 h 50 min	同第二步
第九步	返回第一步

2.3 酸蚀评估

对酸蚀损失进行目测,并按 0 (最好)~10 (最差)来对测试样品评级。评级概括如下,见表 5。

表 5 酸蚀评估

评分	描述
0~3	酸蚀程度轻微,只有经过培训的试验人员才能注意到
4~6	酸蚀程度为轻微到中等,在一般情况下会被车主或未培训的试验人员注意到
7~10	酸蚀程度严重,许多车主会注意到并投诉

有些测试中,可对以上评级进行细化。

2.4 结果比较

2.4.1 杰克逊维尔曝露场户外测试数据

比较 2 年的杰克逊维尔自然曝露数据以建立一条基线。如预期的一样,每年的绝对数值都会有所不同。然而,每年各种不同样品的排列顺序都是完全一致的。参见表 6 和图 2。

2.4.2 BASF 公司的加速酸蚀测试效果

自 200 h 开始,每经过 100 h 对测试样品进行评级,结果见表 7。在 Q-Sun 中曝露 200 h 后,样品性能的相对排列顺序基本确立,并在曝露试验过程中保持不变。

表 6 杰克逊维尔酸蚀数据(目测)

面漆样板	2001 年评分	2002 年评分
A	4	5.5
B	5	7.5
C	7	10
D	11	14

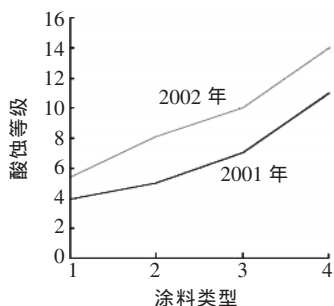


图2 杰克逊维尔酸蚀结果

表7 BASF/Q-Sun 结果 (目测) 级

面漆样板	200 h	300 h	400 h	500 h	600 h	700 h
A	3	3	3	4	4	5
B	4	4	6	7	7	8
C	6	5	7	8	8	10
D	9	9	11	12	13	14

将 BASF 公司的加速酸蚀测试结果与实际的杰克逊维尔自然曝露数据进行比较。在 Q-Sun 中 200 h 后, BASF 公司的加速酸蚀测试结果与杰克逊维尔曝露的排列是相同的。在 400 h 后得到了很好的相关性 (斯皮尔曼 Spearman $\rho=1.0$), 并观察到几乎与 2001 年杰克逊维尔曝露 14 周 (图 3 和图 4) 时相同的酸蚀程度。在 700 h 后的结果与 2002 年杰克逊维尔数据 (图 5) 基本一致。

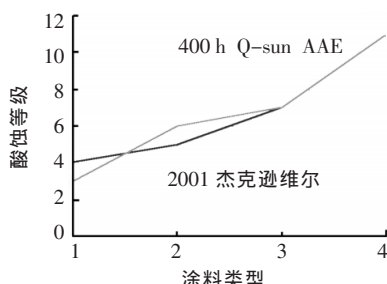


图3 杰克逊维尔与 BASF/Q-Sun 结果对比

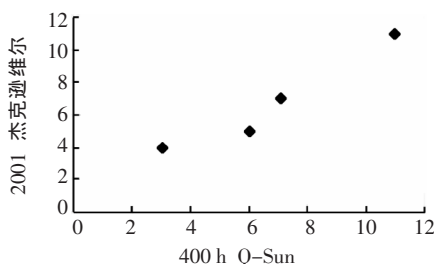


图4 2001年杰克逊维尔与 BASF/Q-Sun 结果对比

2.5 进一步试验

由于极佳的相关性, 该加速测试方法被用于更多的已获得杰克逊维尔曝露数据的样品测试。为建立一套基准, 使用皮尔森 (Pearson) 和斯皮尔曼 (Spearman) 相关系数对杰克逊维尔 2001 年、2002 年的数据进行对比。通过对比, 我们认为皮尔森的方法更有效。从数据组中得到皮尔森相关系数为 0.88,

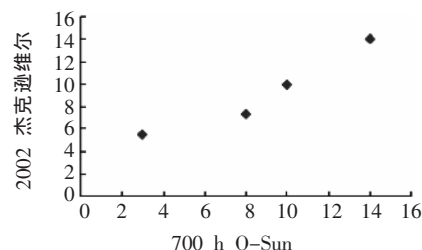


图5 2002年杰克逊维尔与 BASF/Q-Sun 结果对比
而斯皮尔曼排列顺序系数为 0.72。

针对相同的系列样板, 通过 BASF 公司加速酸蚀测试步骤曝露 420 h。Q-Sun 的测试效果与 2001 年杰克逊维尔的效果相同, 皮尔森相关系数为 0.90, 而斯皮尔曼的相关系数为 0.80。

当 BASF 公司加速酸蚀测试评级与 2001 年、2002 年杰克逊维尔的平均结果进行对比时, 相关性甚至更好。皮尔森相关系数 $R^2=0.93$ 而斯皮尔曼相关系数 $\rho=0.80$ 。简而言之, BASF 公司的加速酸蚀测试结果与杰克逊维尔的结果一致。

3 结论

BASF 公司和 Q-Panel 实验室产品公司联合开发了新的加速酸蚀测试方法。该方法确认并包含了所有已知的关键测试参数。BASF 公司开发出一种仿酸雨溶液、Q-Panel 公司改造了 Q-Sun 氙灯试验箱用于这一试验。新测试方法的结果和杰克逊维尔自然曝露的相关性等于或高于不同年份之间杰克逊维尔户外效果的相关性。新测试方法的开发给本行业带来若干显著的利益如下。

a. 加快了抗酸蚀涂料的开发。在杰克逊维尔自然曝露, 每年只能进行 1 次试验, 利用加速试验方法测试次数可多达 20 次。

b. 实验室相对简化的试验条件, 使酸蚀性能的量化成为可能。而杰克逊维尔户外曝露样品因划痕、灰尘等原因而不能进行量化评级。

c. 这种 BASF 公司的加速酸蚀测试将可以被用来模拟其它酸雨环境, 但其雨水的化学成分可能不同于杰克逊维尔, 因此需重新配制。

d. 新方法使整车厂实现了对汽车酸蚀进行监控的“早期预警”。

总而言之, 新的 BASF 公司的加速酸蚀测试步骤有助于提高产品的耐酸蚀研究水平。

参考文献:

[1] ASTM G151, 实验室光源下非金属材料的加速老化测

工业涂装工艺设计的若干问题探讨

王锡春

(中国第一汽车集团公司,吉林 长春 130011)

摘要:在介绍国内工业涂装工艺设计存在问题的基础上,从新的工业涂装观念、经济规模、年时基数的选用、涂装清洁度、喷漆室长度的确定、输送机(方式)的选用、消防、卫生安全、节省资源、环保和经济技术指标等方面进行探讨,并提出建议。

关键词:涂装;工艺设计;探讨

中图分类号:TQ63 文献标识码:A

Discussion on Industrial Painting Process Design

WANG Xi-chun

(FAW Group Corporation of China, Changchun, Jilin 130011, China)

Abstract Based on introduction of domestic industrial painting process design, the new industrial painting concept, the economic scale, selection of annual radix, painting cleanliness, length confirmation of painting room, selection of transfer mode, fire fighting, health and safety, saving of resource, environmental protection, economic and technical norms etc. are studied. Some suggestions are given as well.

Keywords paint; process design; discussion

以涂装工程设计的“先进、可靠、经济、环保”涂装生产的“优质、高产、低成本、少公害”为基准,与引进的涂装线工艺设计及技术对比,国内涂装工艺设计还存在以下差距。**a.**工艺设计模式几十年一贯制,缺少开拓创新精神。**b.**对工业涂装的经济规模缺乏研究,致使投资增大,运行成本偏高,偿还期增加。**c.**涂装工艺设计受保守的传统观念和习惯势力影响较大。由作坊式的涂装改变成流水式工业涂装的阻力大,生产能力设计偏大。**d.**设备可靠性差,设备利用率偏低。**e.**涂装工艺设计人员的专业素质有待提高。**f.**输送被涂物的机械类型品种单一,缺少创新实力。

为提高工业涂装工艺设计水平,针对上述问题,提出以下建议。

1 必须树立新的工业涂装观念

在计划经济时代,涂料往往供不上,靠增加涂料库存来稳定生产,认为涂料的库存期越长越好,不算经济帐。涂料的稳定性与其干燥性是一对矛盾,越稳定干燥性越差。例如, A05-9 氨基面漆的稳定性不差,可是其烘干规范要求 120℃以下 2 h。耗热能和库存量大、资金周转期长等造成涂装成本增高。目前,涂料工业简化了供应环节,根据用户的生产计划组织生产,确保涂料生产出来在 1 周或 1 个月内用完。

在生产规模很小时采用作坊式的涂装生产尚可以理解。但当生产形成规模,在设计、建造新的涂装车间时,仍按作坊式(或铺地摊式)的作业方式,涂装作

试标准 [5]

[2] ASTM G155, 曝露于氙弧光源下的非金属材料加速老化测试标准 [5]

[3] CIE 85 太阳光谱辐照度 [R] 1989.

[4] ISO 4892-2, 塑料-实验室光源的方法曝露方法-第 2 部分:氙弧光源 [5]

[5] ISO 11341, 油漆和清漆-人工老化及曝露于人工辐射-曝露于经过滤的氙弧辐射 [5]

[6] SAE J1960, 用可控辐射氙灯测试汽车内饰材料加速老化标准 [5]

[7] SAE J2527, 用可控辐射氙灯测试汽车外用材料加速

老化标准 [5]

(责任编辑 肖文)

收稿日期 2005-10-30

人工加速酸蚀测试方法的研究项目是由 BASF 公司与 Q-Panel 公司合作完成的,欲了解更多信息,请联系美国 Q-Panel 公司驻上海代表处 021-58787970, www.q-panel.com。John Boisseau 是 BASF 公司高级开发化学家、Donald Campbell 是 BASF 公司课题小组负责人、William Wurst 是 Q-Panel 实验室产品公司高级项目经理、Patrick J.Brennan 是 Q-Panel 实验室产品公司副总裁。