

汽车面漆的加速酸蚀研究

户外酸蚀和实验室加速酸蚀相关性研究的合作项目

本文获得美国涂料技术协会 (FSCT) John Gordon 最佳论文奖

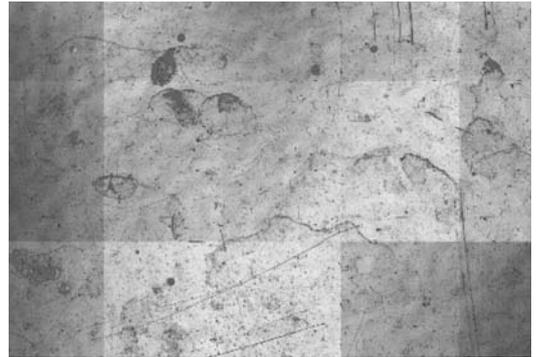
作者: John Boisseau	高级开发化学家	BASF 公司
Donald Campbell	课题小组负责人	BASF 公司
Jeffrey Quill	技术应用经理	Q-Lab 公司
William Wurst	高报项目经理	Q-Lab 公司
Patrick J. Brennan	副总裁	Q-Lab 公司

摘要:

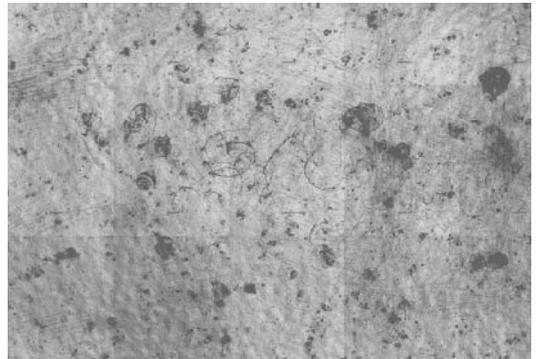
过去人们进行了许多尝试, 试图开发出一种可以用于汽车面漆的抗酸雨腐蚀性能的测试方法。梯度棒和酸浸蚀测试就是众多实验方法中的两种。但至今仍没有一种实验室方法可以很好地再现户外观察到的结果。过去尝试使用的加速老化方法以模拟酸蚀作用也未能取得理想结果。

本文详细讨论了由 BASF 公司和美国 Q-Lab 公司联合开发的一种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, 并对一款加速老化实验装置进行了改进, 使其能极好地模拟户外的酸蚀结果。我们给新开发的方法取名为 "BASF 加速酸蚀测试法", 它能极好地模拟户外的酸蚀结果。除了对新开发的方法进行概括性描述外, 本文还对未来实现行业标准确定了预期目标。



杰克逊威尔 (Jacksonville) 户外测试板的数码照片。



加速酸蚀测试板的数码照片。

背景

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高温地区的酸雨侵蚀，酸蚀会形成“环形”或类似“水渍”状的酸蚀斑点。

当涂层表面材料被破坏时，会形成酸蚀。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“环形”或“水渍”状的酸蚀斑点。

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。

布朗特岛 (Blount Island) 暴露试验

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威尔进行测试。车篷、面板和仪表板的尺寸和形状各异，通常黑色部件会产生最严酷的酸蚀现象。选择的测试条件有多种，但通常是放置在与水平成 0° ~ 5° 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程度的评定，评定采用目测方法，即用一块标准面板进行对照。布朗特岛暴露是真实的户外测试，是准确可靠的。但对产品开发却存在明显的局限性。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。

加速酸蚀测试

对汽车面漆抗酸蚀性能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。

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。现有的氙灯试验箱可以实现大多数关键参数的模拟。

自1950年以来，氙灯试验箱已经用于测试涂料的耐老化性能，并得到广泛应用。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”式氙灯试验箱如图1所示。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。

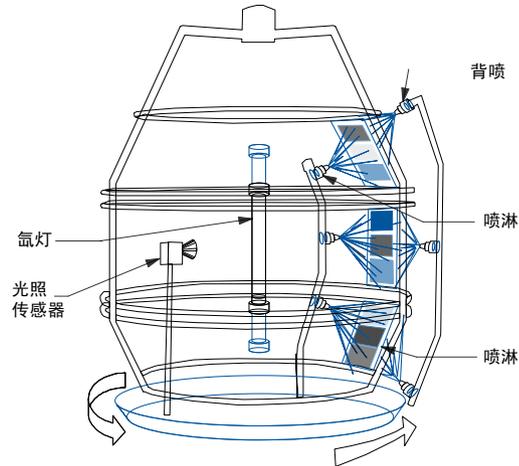
Q-Lab公司开发并推出的 Q-Sun 氙灯试验箱，如图2所示，将氙灯放置在测试室的顶部，测试零件和样板以接近水平角度的方向安置在灯管下方¹。与传统的“旋转鼓”式试验箱不同，任何喷洒到样品上的液体不会很快流走，可以在样品上停留较长的时间，并缓慢地在样品表面干燥。

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威尔酸性试验特别有用。基于Q-Lab公司在老化科学、相关性研究和测试设备领域的丰富经验，BASF公司决定与Q-Lab公司联合研究开发更逼真的加速酸蚀测试方法。

图1

氙灯试验箱的构造

转鼓式示意图

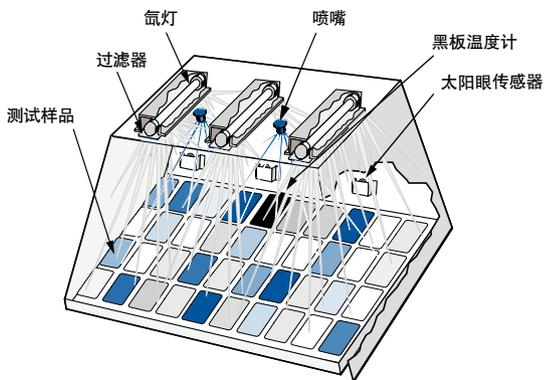


在转鼓式试验箱内，垂直放置样品系统使喷洒到样品上的液体很快流失。

图2

氙灯试验箱的构造

平板式示意图



BASF公司的科学家认识到，Q-Sun的平板样品排列，可使喷洒到样品上的液体停留较长时间。

¹ 两种氙灯试验箱构造之间的详细比较，请参考Brennan等在2003年发表的文章。

暴露参数的量化

BASF公司多年来一直在收集佛罗里达州杰克逊威尔暴露场的环境参数。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。

温度

此前，BASF公司已意识到杰克逊威尔户外暴露结果中温度的重要性。温度参数参照暴露于杰克逊威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°C的样品温度。在2002年，杰克逊威尔对零件和测试样板的户外环境条件下实际测量显示，最高样品温度大约为72°C。

表 1

杰克逊威尔样品温度		
涂有黑色底漆/面漆的零件 接近最高温度		
最高温度	高温计 2002	热电偶1993
钢罩	72°C	80°C
钢板	63°C	74°C
轮毂/仪表板	58°F	69°F

根据以上数据，采用80°C作为加速测试中氙灯光照循环的黑板温度²。

雨水

BASF公司的科学家认为，必须使用含有特殊化学成分和PH值的酸性溶液模拟杰克逊威尔的酸雨。从户外观察发现，雨量小于0.25厘米（<0.1英寸）的急阵雨和薄云天气最容易形成杰克逊威尔酸蚀。研究确定，低pH值降雨是产生酸蚀的最主要原因（例如，1989年杰克逊威尔收集的酸雨其pH值为3.49）。

从杰克逊威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。

表 2

上午11点到下午4点 降雨量小于0.25 厘米的天数				
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

加速实验室方法中酸性溶液的pH值和化学成份，是基于对杰克逊威尔雨水样本进行分析的结果。

²黑板温度计的定义，请参考ASTM G151。

湿度和潮湿时间

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

对佛罗里达州和其它地区潮湿时间(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)。在杰克逊威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，在实验室加速测试中，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威尔的夏季环境。

样品放置角度

在杰克逊威尔，当暴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，可得到严重的酸蚀结果。通常来讲，最严重的酸蚀出现在与水平成 0° ~ 5° 角的条件下。

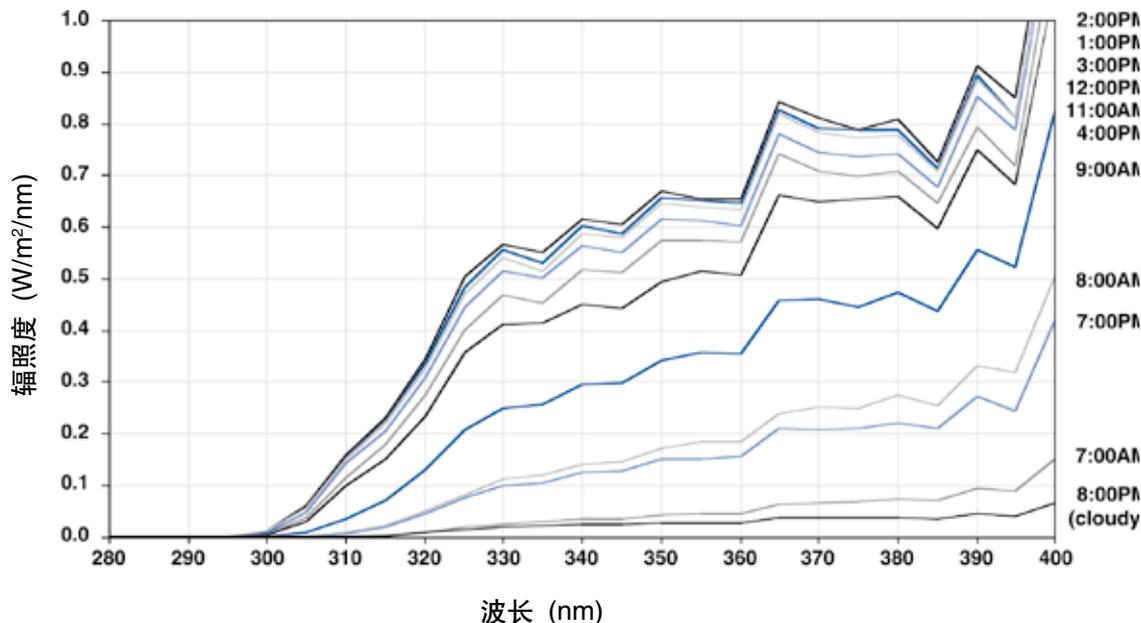
为模拟最严酷的暴露条件，Q-Sun 试验箱的样品架改造成与水平成 0° 角放置(普通 Q-Sun试验箱中的样品架与水平成 10° 角放置)。

紫外线

根据 Q-Lab 公司的经验，要获得与户外结果对比的最佳相关性，实验室样品应暴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-Lab 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 $0.68 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ 。Q-Lab公司的测量结果与 CIE 85中表格4 以及由 ASTM 的 G03 委员会所建议的新 SMART 2 光谱的结果一致。

图 3

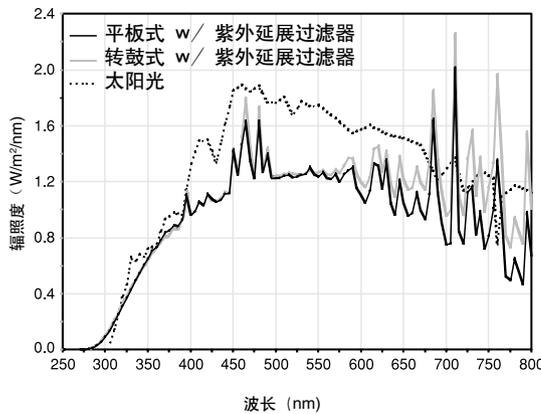
一天中不同的时间点的紫外线的光谱功率分布



在一些旧版的汽车测试标准中，例如 SAE J1960，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（295nm）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不存在的老化现象。因此，新的测试标准，例如 SAE J2527，指定了如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。

图 4

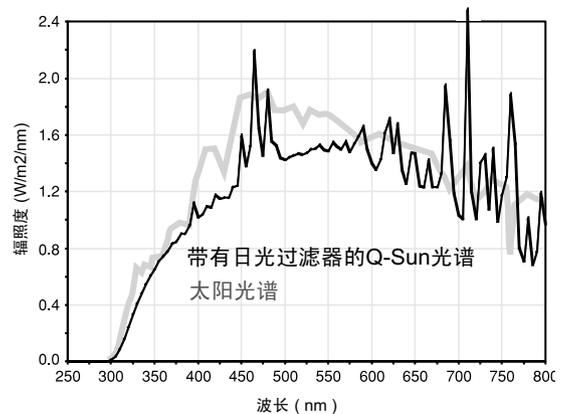
紫外延伸过滤器



紫外延伸过滤器通常用于汽车测试中，以加速涂层老化。这种光谱包含地球表面不存在的短波紫外线。

图 5

日光过滤器和太阳光



日光过滤器模拟全光谱太阳光，短波段截止点好于紫外延伸过滤器。

表 3

性能特点		
性能	户外参数	BASF/Q-Sun 方法
温度	70~80°C	80°C
降雨量	10~15次有限降雨 最低 pH值 3.5	13次酸液喷淋循环 pH 值 3.4
露水	夜晚露水	黑暗循环水喷淋
相对湿度	通常为 80% 或更高	80%
样品放置角度	0° ~ 5°	0°
紫外线光谱	24小时不同	夏日中午阳光
紫外线强度	24小时不同 0-0.68 W/m ² /nm @340 nm	固定不变 0.55 W/m ² /nm @340 nm

试验步骤

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

对Q-Sun标准氙灯试验箱进行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-Lab公司确定了一个明暗交替的暴露环境，可以很好地模拟杰克逊威尔的户外酸蚀结果。酸液喷淋量和频次取决于对户外实际情况的模拟结果。

在经过若干次对比研究后，开发了一种优化的暴露循环。在测试循环确定后，用Q-Sun氙灯设备对样品进行测试，并在200、300、400、500、600和700小时后对样品进行检查。

表 4

BASF公司加速酸蚀测试暴露循环		
第1步	1分钟	黑暗循环；酸雨喷淋
第2步	3小时50分钟	黑暗循环；黑板温度38°C；空气温度38°C；RH 80%
第3步	12小时	光照循环；0.55 W/m ² /nm @ 340 nm；日光过滤器；黑板温度80°C；空气温度55°C；RH 80%
第4步	27分钟	黑暗循环；黑板温度38°C；空气温度38°C；RH 80%
第5步	1分钟	黑暗循环；去离子水喷淋
第6步	3小时50分钟	黑暗循环；黑板温度38°C；空气温度38°C；RH 80%
第7步	1分钟	黑暗循环；去离子水喷淋
第8步	3小时50分钟	黑暗循环；黑板温度38°C；空气温度38°C；RH 80%
第9步	返回第1步	

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。评级概括见表5。

表 5

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

在某些测试中，可对以上评级进行细化。

结果比较

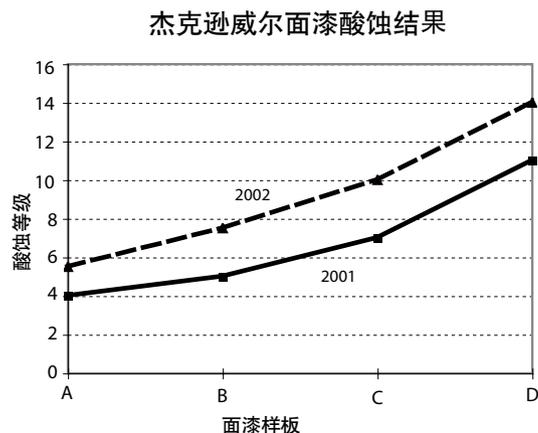
杰克逊威尔暴露场户外测试数据

比较2年的杰克逊威尔自然暴露数据以建立基准。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6。

表 6

杰克逊威尔酸蚀数据		
目测等级		
面漆样板	2001年评级	2002年评级
A	4	5.5
B	5	7.5
C	7	10
D	11	14

图 6



杰克逊威尔自然户外暴露结果显示样品的酸蚀程度每年都存在一些差异。

BASF 公司的加速酸蚀测试结果

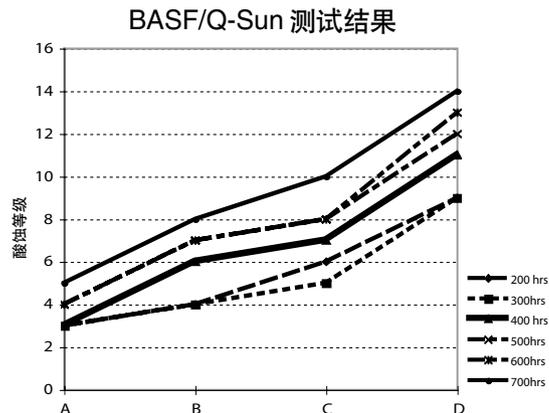
自200小时开始，每经过100小时对测试样品进行评级，结果见表7和图7。在Q-Sun中暴露200小时后，样品性能的相对排列顺序基本确立，并在暴露试验过程中保持不变。

将 BASF 公司的加速酸蚀测试结果与实际的杰克逊威尔自然暴露数据进行比较。在 Q-Sun 中暴露 200 小时后，BASF 公司的加速酸蚀测试结果与杰克逊威尔暴露的排列是相同的。在400小时后，得到了很好的相关性（斯皮尔曼系数 Spearman rho=1.0），并观察到几乎与2001年杰克逊威尔暴露14周（图8和图9）时相同的酸蚀程度。在700小时后，结果与2002年杰克逊威尔数据（图10）基本一致。

表 7

BASF/Q-Sun 测试结果						
目测评级						
面漆样板	200小时	300小时	400小时	500小时	600小时	700小时
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

图 7



BASF加速酸蚀测试结果同杰克逊威尔自然户外暴露基本一致。

图 8

杰克逊威尔与BASF/Q-Sun
测试结果比较

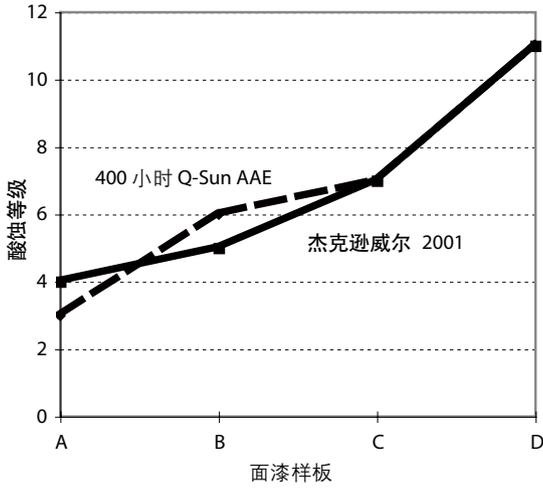
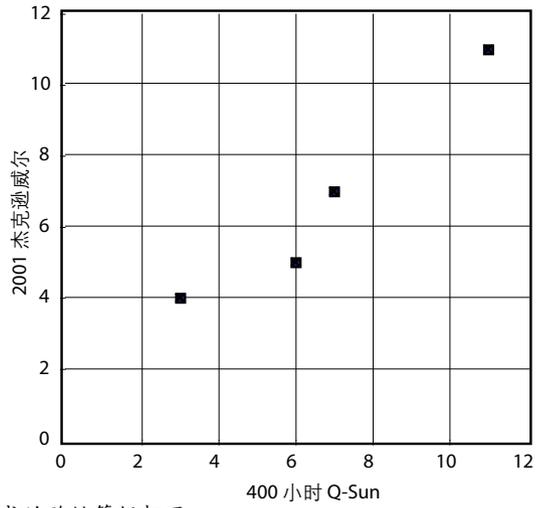


图 9

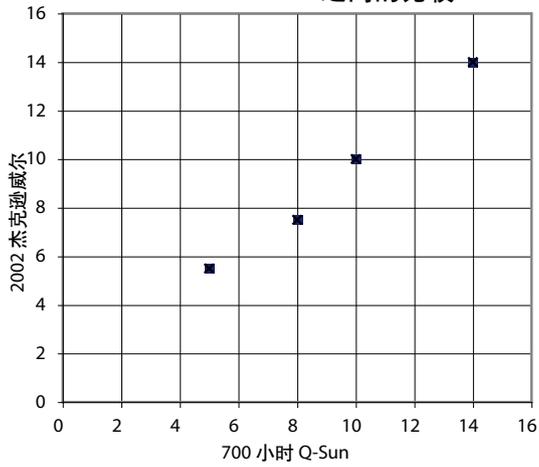
2001 杰克逊威尔与400小时
BASF/Q-Sun 之间的比较



BASF加速酸蚀400小时与杰克逊威尔户外暴露14周对样品造成的酸蚀等级相同。

图 10

2002 杰克逊威尔与 700 小时
BASF/Q-Sun 之间的比较



BASF加速酸蚀700小时与杰克逊威尔户外暴露对样品造成的酸蚀等级基本相同。

进一步实验

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威尔暴露数据的样品测试。为建立一套基准，使用皮尔森(Pearson)和斯皮尔曼(Spearman)相关系数对杰克逊威尔2001年、2002年的数据进行对比分析。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，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暴露420小时。Q-Sun的测试结果与2001年杰克逊威尔的结果相同，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年杰克逊威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威尔的结果一致。

表 8

杰克逊威尔与BASF/Q-Sun 酸蚀等级比较

面漆样板	420 小时 Q-Sun 评级	2001 Jacksonville 评级
1	5	5
2	5	6
3	6	4
4	6	5
5	6	6
6	8	6
7	10	9
8	10	10
9	10	10

表 9

2001和2002年数据与BASF/Q-Sun 的比较

面漆样板	420 小时 Q-Sun 评级	2001-2002 Jacksonville 评级平均值
1	5	5
2	5	5
3	6	5
4	6	6
5	8	6
6	6	6
7	6	6
8	6	7
9	10	10
10	9	10
11	10	10
12	10	10

概述和结论

BASF公司和Q-Lab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-Lab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威尔自然曝晒的相关性等于或高于不同年份之间杰克逊威尔户外结果的相关性。

新测试方法的开发给本行业带来若干显著的利益：

1. 加快了抗酸蚀涂料的开发。在杰克逊威尔自然曝晒，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。
2. 实验室相对简化的实验条件，使酸蚀性能的量化成为可能。而杰克逊威尔户外曝晒样品因划痕、灰尘等原因而不利于进行量化评级。
3. 这种BASF公司的加速酸蚀测试将可以被用来模拟其它地区的酸雨环境，但其雨水的化学成分可能不同于杰克逊威尔，因此需重新配制。
4. 新方法使整车厂可以实现对汽车酸蚀进行监控的“早期预警”。
5. 总而言之，新的BASF公司的加速酸蚀测试方法有助于提高产品的耐酸蚀研究水平。

致谢

作者感谢以下各位对BASF加速酸蚀测试研究的支持：

BASF 公司	Q-Lab 公司
P. Deskovitz	D. Fayak
L. Pattison	G. Fedor
T. Richards	D. Grossman
H. Valatka	J. Quill
	R. Roberts

参考文献

- ASTM G151 实验室光源下非金属材料的加速老化测试标准
- ASTM G155 暴露于氙弧灯光源下的非金属材料加速老化测试标准。
- Brennan, P. J, 静态和旋转氙弧暴露对比: 技术问题, 实际考虑以及不同类型的硬件如何满足新的以性能为基础的测试方法。
第1届欧洲老化论坛。捷克共和国, 布拉格。
- CIE 85, 表 4. 出版号 85:1989, 技术报告 - 太阳光谱辐照度
- Grossman, P. R 对大气暴露因素进行的旨在确定户外建筑潮湿时间的调查,
影响工程材料腐蚀的大气因素
ASTM STP 646, Coburn, S. K., Ed., 美国试验材料协会, 1978年
- ISO 11341 色漆和清漆 - 人工老化及暴露于人工辐射 - 暴露于经过滤的氙弧辐射。
- ISO 4892-2 塑料 - 实验室光源暴露方法 - 第 2 部分: 氙弧光源。

参考文献 (接上页)

SAE J1960 用可控辐照度氙灯设备测试汽车内饰件加速老化标准

SAE J2527 用可控辐照度氙灯设备测试汽车外饰件加速老化标准

备注:

Q-Lab 公司以原名 Q-Panel Lab Products 首次发表本文.

BASF公司和 Q-Lab公司已向美国专利局申请专利, 包括测试方法和测试设备. 根据双方的合作协议, BASF公司在2005年7月16日之前享有该测试方法的独家使用权.

Q-Sun 为美国 Q-Lab 公司的注册商标, 公司地址: 800 Canterbury Road, Cleveland OH, 44145 USA (www.q-lab.com).

作者联系方式如下:

BASF 公司 地址: 26701 Telegraph Road, Southfield MI, 48034 USA
John Boisseau, BASF 公司高级开发化学家
Donald Campbell, BASF 公司课题小组负责人

美国 Q-Lab 公司 地址: 800 Canterbury Road, Cleveland OH, 44145 USA
William Wurst, Q-Lab 公司高级项目经理
Patrick J. Brennan, Q-Lab 公司副总裁

如欲购买测试标准, 请联系:

ASTM 协会 地址: 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken PA 19425, USA.
ISO 协会 地址: Case Postale 56, CH-1211 Geneve 20, Switzerland.
SAE 协会 地址: 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15096, USA.

Q-Lab Corporation

Q-Lab 总部
& 仪器分部
800 Canterbury Road
Cleveland, OH 44145 USA
Phone: 440-835-8700
Fax: 440-835-8738

Q-Lab 欧洲分部
Express Trading Estate
Stonehill Road, Farnworth
Bolton, BL4 9TP England
Phone: 011-44-120-486-1616
Fax: 011-44-120-486-1617

Q-Lab 中国代表处
上海市共和新路3388号
永鼎大厦1001室
邮编: 200436
电话: 021-5879-7970
传真: 021-5879-7960



www.q-lab.com
info@q-panel.com

LX-5025
© 2008 Q-Lab Corporation.
版权所有.