

酸雨对汽车漆膜的腐蚀研究

关 帅, 史美慧, 高志成, 郭 林, 李 磊
(沈阳化工研究院有限公司, 沈阳 110021)

摘要: 以被腐蚀的丙烯酸氨基汽车漆干膜为研究对象, 利用红外分析(IR)、扫描电镜分析(SEM)和X射线能谱分析(EDS)检测出参与腐蚀行为的元素。根据主体树脂的分解机理来逐步分析腐蚀过程, 设计试验进行模拟再现, 高度还原受腐蚀的表面状态, 最终确定腐蚀原因。根据一系列的分析结果, 自制特定的人工酸雨模拟自然界酸雨对漆膜的影响来建立耐酸雨的评价方法, 为日后漆膜耐酸雨抗腐蚀性提供试验方法, 为汽车原厂漆的配方改良提供验证依据。

关键词: 汽车漆; 酸雨; 腐蚀; 评价

中图分类号:TQ630 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2025)05-0009-04

Study on Corrosion of Automotive Coating by Acid Rain

GUAN Shuai, SHI Mei-hui, GAO Zhi-cheng, GUO Lin, LI Lei
(Shenyang Research Institute of Chemical Industry, Shenyang 110021, China)

Abstract: Taking the dry film of corroded acrylic amino automotive paint as the research object, the elements involved in corrosion behavior were detected by infrared analysis (IR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). Based on the decomposition mechanism of the main resin, gradually analyze the corrosion process, design experiments for simulation and reproduction, highly restore the corroded surface state, and ultimately determine the cause of corrosion. Based on the analysis results of a series of categories, a specific artificial acid rain simulation of the impact of natural acid rain on paint films is developed to establish an evaluation method for acid rain resistance, providing experimental methods for the acid rain resistance and corrosion resistance of paint films in the future, and providing verification basis for the formulation improvement of automotive original paint.

Key words: automotive coating; acid rain; corrosion; evaluate

0 引言

随着国内重工业和经济的快速蓬勃发展, 二氧化硫及二氧化氮等废气的排放呈指数增长, 这些废气在水中极易溶解, 并通过气流作用和大气中的水蒸气相结合后以酸雨的形式呈现^[1]。酸雨是指 pH<5.6 的自然界降雨, 呈酸性。酸雨现象遍布全世界, 我国酸雨主要分布在南方城市, 而且范围还在逐年不断地扩大。酸雨不仅会对钢铁或者其他物料产生腐蚀作用, 使其力学

性能下降从而减少使用寿命, 而且会对人类的生存环境造成严重危害^[2]。

在汽车行业中, 就酸雨对漆膜的腐蚀破坏而言, 经典的案例分析就是美国某停车场内 5 000 台新车出现雨斑现象, 雨斑的严重程度大小不一。通过简单擦拭及抛光处理后无法复原的大量车需要重新进行涂装, 造成了一定的经济损失^[3]。尤其是新车各种内饰塑料件已经固定安装, 很难再采用原厂的高温烤漆的工艺进行修补, 因为高温烘烤会对车的内饰产生一定破坏。大部分只能利用双组分聚氨酯修补漆常温固化, 此做法为日后长期的耐腐蚀埋下了严重隐患。国内部分车企也不同程度地存在类似问题, 库存车无法大面积地室内停放, 户外库存车的周转保养面临一定程度的酸

收稿日期: 2024-03-07

作者简介: 关帅(1989—), 男, 本科, 工程师, 主要从事涂料研发、水性环氧固化剂合成、有机合成、光学单体合成等工作。E-mail: guanshuai02@sinochem.com。

雨挑战。汽车面漆的典型代表为高固体分的丙烯酸氨基烤漆,其固体含量一般在60%左右,一般由素色基色漆或金属基色漆(含有铝粉或珠光粉)“湿碰湿”配以罩光漆组成。搭配对应的中涂漆采用3C1B或3C2B的工艺高温烘烤固化形成一定膜厚,但有时仍不敌酸雨腐蚀。酸雨是“空中杀手”,给各种涂层的抗腐蚀及保护性带来了无形且艰巨的挑战^[4]。本文以某品牌汽车商在室外露天周转库停放的汽车漆膜已遭到腐蚀的库存车为研究对象。该批次库存车遭到腐蚀破坏的漆膜具体外观表现为:1)受腐蚀部位有严重的腐蚀凸出痕迹;2)痕迹轻微擦拭后会留下圆圈状印记,严重的甚至无法擦除、剥离。本文通过对漆膜腐蚀部位进行切割采样,利用一系列分析检测仪器对腐蚀表面和截面进行分析,研究其腐蚀成因,并通过自制人工酸雨模拟再现腐蚀状态,借此评价漆膜的耐酸雨性,为汽车漆的配方改进提供指导和依据。

1 试验部分

1.1 试验素材和仪器

车身漆膜已腐蚀部位样板若干,车身漆膜未腐蚀部位即正常部位样板若干(注:样板均采自某品牌商室外露天周转库的同一辆库存车的前机盖部位);AIM-9000傅里叶变换红外光谱仪,岛津企业管理(中国)有限公司;扫描电镜JSM-IT200,惠州市华高仪器设备有限公司;X射线荧光光谱仪,惠州市华高仪器设备有限公司。

1.2 分析

从现象上看是汽车漆膜遭到了酸雨的腐蚀,其本质与汽车漆的成分及成膜机理有着密切关系。汽车面漆的成膜过程是在高温加热条件下,三聚氰胺树脂与羟基树脂的交联固化反应,该反应的化学键结合部位偏弱碱性,该特性使其在酸雨的作用下易分解,使三聚氰胺树脂成为水溶性化合物,加之来自环境周边土壤成分的大气颗粒物的飘落沉积参与便形成最终的雨斑、泥斑,难以擦除,局部堆积的酸雨泥土混合物持久作用在汽车漆膜表面,加速了腐蚀行为的进程。

本文将腐蚀部位与正常部位分别进行IR、SEM与EDS的检测与分析,根据测得结果进行官能团、化学键和化学元素的平行对比,从数量和种类上进行量化分析,根据有机化学和电化学理论,找出导致腐蚀的可能原因,为后续的试验模拟再现和评价方法的建立提供理论基础。

1.3 再现

试验的模拟再现是一种找到问题所在的最直接的方法,除了利用被检测出的有影响的化学元素来进行特定的再现试验设计,还要了解酸雨附着于漆膜后的自然变化过程(pH为5.6以下的酸雨附着于漆膜后,

随着酸雨中水分的蒸发,雨滴的酸性增强至pH 3~5,再经太阳光热凝缩加之漆膜温度上升的共同作用,酸雨的pH会降到2以下,此时酸雨的酸性作用尤为突出)。根据分析结果,人工模拟腐蚀过程,其中可能涉及的因素包括温度、湿度、时间、浓缩雨水和环境灰尘泥沙等。根据再现出的漆膜腐蚀状态与被腐蚀样板进行放大对比,深度再现还原,确定腐蚀因素及不同因素的影响程度进而分析腐蚀的成因。再现模拟要求外观一致性高,试验条件重复性强,试验操作及相关药品用量精准。

1.4 建立评价方法

经查阅HG/T 4343—2012《水性多彩建筑涂料》中人工酸雨的配制方法:即在500 mL去离子水中加入6 mL H₂SO₄(98%)、3 mL HNO₃(65%~68%)和1 mL HCl(36%~38%)配成混合酸溶液待用,在适量去离子水中加入混合酸溶液最终配制成pH为4.0~5.0的模拟酸雨溶液^[5]。但经过若干批次的模拟再现,本方法在汽车漆膜表面上涂覆试验后的腐蚀状态与实际库存车受到腐蚀的表面状态差别很大,再现一致性不佳,所以需要根据再现的具体结果,配制人工酸雨并做出特定的试验方案来深度模拟再现。具体包括使用的化学物质、浓度、条件温度、时间和具体操作等。最终优选出高度一致性的外观腐蚀状态得出人工酸雨的最佳配方及耐人工酸雨的评价方法,提供耐酸雨的检测依据。建立的评价方法为日后汽车原厂漆的配方改良提供可行性技术指标,提升产品质量以应对多变的气候环境,尤其是应对沿海地区及汽车运输停放的贸易港口对汽车漆防腐的高要求。

2 结果与讨论

通过红外、电镜和能谱分析,初步检测腐蚀因素,分析腐蚀成因,通过腐蚀环境中的影响因素制定不同的试验方案进行模拟再现。对再现出的汽车漆板面外观状态与腐蚀部位进行全面对比,根据相似度筛选出最佳方案,进而确定腐蚀的综合原因,并以此作为依据。最后根据参与腐蚀的要素自制人工酸雨,建立合理的评价方法。

2.1 正常部位与腐蚀部位的对比分析

将正常样板与被腐蚀样板进行检测分析,红外光谱显示结果为腐蚀部位的羟基(—OH)、烷基(C—H)、酯键(C=O)与正常部位相比,羟基(—OH)增加明显,烷基(C—H)略微减少,酯键(C=O)明显减少。红外结果表明腐蚀部位的树脂成分减少,被水解成羟基(—OH)和羧基(—COOH)。另外腐蚀部位与正常部位的红外对比增加了硅氧化合物官能团的特征峰。

正常部分的电镜扫描检测区域(图1)的EDS元素分析只检测出C、O;腐蚀部分的电镜扫描检测区域

(图2)的EDS元素分析检测出C、O、Mg、Al、Si、S、K、Ca、Fe。对比分析可知:Si—O—Si来自二氧化硅,Mg、Al、Si、S、K、Ca、Fe均是来自泥土中的高岭土、滑石粉等一些物质,该类物质来源于自然界大气颗粒夹杂的周边泥土成分沉降吸附在汽车漆的腐蚀部位。

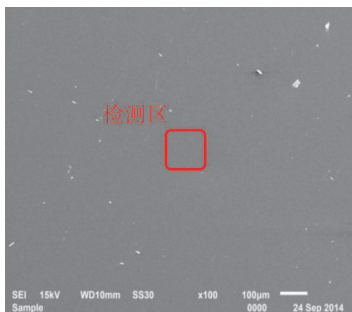


图1 正常部位SEM成像(×100倍)

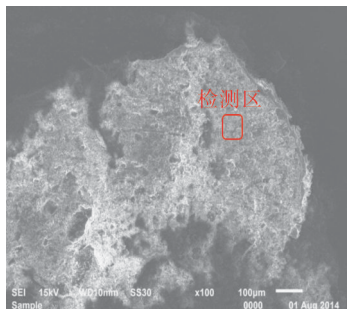


图2 腐蚀部位SEM成像(×100倍)

利用上述方法分析检测的结果需要与汽车漆自身成分可能出现的变化相结合,最终从反应机理上解释漆膜遭到腐蚀的本质。

丙烯酸氨基漆的水解过程如图3所示,①、②的水解反应是丙烯酸三聚氰胺醚结合部与水的作用;③、④的水解反应是甲基化三聚氰胺中甲氧基与水的作用;⑤的水解反应是三聚氰胺自缩合部加水导致;⑥的反应是三聚氰胺羟甲基的脱甲醛;⑦的反应是自缩合。①、②、⑤的反应是涂膜的交联点被切断,③、④、⑥的反应是三聚氰胺树脂部分的水溶化^[9]。通过该水解机理可以更好地解释为什么酸雨会加速汽车漆膜的腐蚀进程,同时也可以解释出腐蚀部位与正常部位的红外图谱差异变化。

三聚氰胺树脂的水解是在酸的催化作用下发生。当酸雨降落到车体漆膜表面时,随着晴天时车体温度受光照升高而被浓缩,三聚氰胺树脂在酸雨作用下发生水解,漆膜交联固化部位被截断,特别是黑色车体吸热,导致温度偏高,甚至可能超过涂膜的玻璃化温度,使酸的渗透变得更加容易。水解后生成的酸和盐溶于

水蒸发析出,伴随着其他大气颗粒物的污染,不断沉积吸附在漆膜表面,使漆膜形成严重的腐蚀痂痕,长期作用甚至难以擦除。这一系列的反应最终会导致汽车外观严重不良,无法售卖,需要打磨后对腐蚀部位重新喷涂修补漆,有时为了避免明显的色差甚至需要车身整体打磨再重新喷漆,造成极大的经济损失。

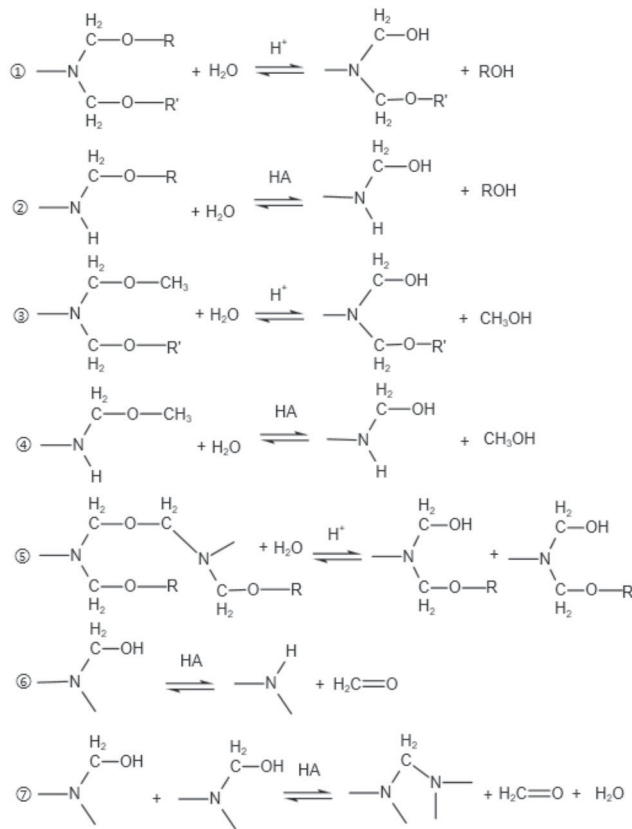


图3 汽车漆膜的水解过程示意

2.2 设计试验方案进行结果再现

利用被腐蚀的同批次原漆保留样制板,作为对比分析的标准板。根据影响因素,设计试验方案如表1所列。由表1可知,方案4、5与1结果相同,IR分析树脂并没有遭到水解,电镜显示没有腐蚀痕迹,说明正常的雨水即使浓缩后或配以泥土在该试验方案下并不会对漆膜产生影响;方案2、3的IR分析表明表面树脂被水解,且相比而言方案3与实际发生被腐蚀的IR分析更为接近,检测出Si—O—Si的吸收峰,虽然EDS元素检测中较腐蚀部位少了Mg、Ca、Fe,但可能与本次试验所用泥土的成分与大气颗粒物中泥土成分的个体差异引起。根据红外与能谱分析及再现试验的综合对照分析,表明造成本次汽车漆受到腐蚀的外因主要为硫酸性酸雨,夹杂着周围环境的泥土,最终形成的长期腐蚀结果。

表 1 不同试验条件的再现结果

方案	再现试验条件	IR 分析、SEM 观察结果	EDS 检出元素
1	标准板	与车身正常部位 IR 分析图基本相同, 电镜观察无腐蚀异常	C、O
2	标准板+10% H_2SO_4 、70 °C×9 h 后轻微擦拭	酸造成了酯键的水解, 生成了羟基(3 400 cm^{-1})及羧基(1 700 cm^{-1}), 电镜观察有轻微腐蚀痕迹	C、O、S
3	标准板+10% H_2SO_4 +泥土、70 °C×9 h 后轻微擦拭	酸造成了酯键的水解, 生成了羟基(3 400 cm^{-1})及羧基(1 700 cm^{-1}). 检测出 1 000~900 cm^{-1} 沙子成分硅酸铝的 Si—O—Si 的吸收峰。电镜观察有明显腐蚀痕迹	C、O、Al、Si、S、K
4	标准板+浓缩雨水、70 °C×9 h 后轻微擦拭	与车身正常部位 IR 分析图基本相同, 电镜观察无腐蚀异常	C、O
5	标准板+浓缩雨水+泥土、70 °C×9 h 后轻微擦拭	与车身正常部位 IR 分析图基本相同, 电镜观察无腐蚀异常	C、O

注: 在标准板 2 cm×2 cm 范围内测试, 先用 10%硫酸或浓缩雨水在中心滴加 1 mL, 水平漫延; 然后将 1 g 泥土均匀敷撒到液面上(如有加泥土测试)。浓缩雨水为自然界接取后按质量比 10 : 1 浓缩制得。

2.3 人工酸雨的配置及评价方法的建立

根据再现结果和元素分析, 为更贴合实际的腐蚀情况, 结合 HG/T 4343—2012《水性多彩建筑涂料》中人工酸雨的配制方法, 自制人工酸雨, 组成如表 2 所列。

表 2 人工酸雨的成分

序号	成分	浓度/($g \cdot L^{-1}$)
1	$NaNO_3$	0.11
2	KNO_3	0.03
3	$CaCl_2$	0.02
4	$MgSO_4$	0.05
5	NaF	0.03
6	$(NH_4)_2SO_4$	0.40
7	H_2SO_4	2.27
8	HNO_3	0.71
9	HCl	0.10

注: 用 98%的 H_2SO_4 调节至 pH 为 4.0。

评价方法: 待测样板上 2 cm×2 cm 范围内滴加 1 mL 人工酸雨, 水平放置在 23 °C、相对湿度 50% 环境中, 保持 16 h。然后滴加 1 mL 纯水, 40 °C、相对湿度 95% 条件下水平放置, 保持 1 h 后恢复 23 °C、相对湿度 50% 环境中, 保持 23 h。轻微擦拭后, 观察表面的外观状态, 测试部位与周边没有明显差别即为合格(图 4), 迎光肉眼可见斑痕即为不合格(图 5)。



图 4 合格状态

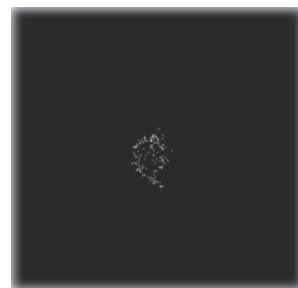


图 5 不合格状态

3 结语

本文利用现代化分析检测方法, 综合了红外、电镜和能谱的检测结果并设计试验得出最佳再现条件因素, 最终确定造成本次汽车漆遭到腐蚀的原因为酸雨腐蚀, 具体类型为硫酸型。腐蚀斑痕中夹杂着来自周边土壤的大气灰尘颗粒, 伴随着酸雨侵蚀缓慢沉降吸附在腐蚀部位, 难以擦除。利用自制的人工酸雨, 建立试验测试方法作为评价手段, 为汽车原厂漆耐酸雨性提升的配方改进提供了重要的试验依据。

参考文献:

- [1] 王战辉, 张智芳, 高勇. X80 钢在模拟酸雨中的腐蚀行为研究[J]. 榆林学院学报, 2019(6): 25-28.
- [2] 吴建明, 邹海波, 贺志明. 江西省酸雨变化特征及其与气象条件的关系[J]. 气象与减灾研究, 2012(2): 45-50.
- [3] 田海, 俊弥, 联意. 防止酸雨及紫外线引起汽车涂膜劣化而采取的表面控制技术[J]. 武钢技术, 1998(10): 45-48.
- [4] 刘国杰. 抗酸雨性优良的丙烯酸高固体分汽车涂料[J]. 现代涂料与涂装, 1999(4): 30-33.
- [5] 戚丁文, 齐文, 杨林. 酸雨侵蚀对砂壁状涂料耐久性的影响[C]. 工业建筑学术交流会论文集(下册), 北京: 2020.
- [6] 周兴保. 耐酸雨涂料动向[J]. 现代涂料与涂装, 1997(4): 32-35.