

文章编号:1007-9629(2021)04-0794-06

区域特殊环境对钢结构涂层基本力学性能影响

郝负洪^{1,2,3,4}, 宣姣羽^{1,3,4}, 马思晗^{2,3,4}, 李洁^{2,3,4}, 田旭乐^{2,3,4}

(1. 内蒙古工业大学 理学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 3. 内蒙古工业大学 内蒙古自治区土木工程结构与力学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051; 4. 内蒙古工业大学 内蒙古自治区建筑检测鉴定与安全评估工程技术研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 采用模拟自然环境下工程材料耐久性损伤试验系统和人工加速紫外老化试验箱,对钢结构涂层进行高低温循环试验和紫外老化试验,分析内蒙古中西部地区区域特殊环境对钢结构涂层基本力学性能的影响。结果表明:高低温循环作用使钢结构涂层的氢键化程度增加,分子间作用力增大,经历50个高低温循环后钢结构涂层的硬度提高了24.74%,涂层/基材附着力先增大后减小,最终减小了18.3%;紫外老化作用使钢结构涂层中C—N和C—O键断裂,紫外老化3a后钢结构涂层的硬度降低了44.37%,涂层/基材附着力减小了22.7%。

关键词: 高低温循环; 紫外老化; 钢结构; 聚氨酯涂层; 力学性能

中图分类号: TQ317.9

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.04.017

Influence of Regional Special Environment on the Basic Mechanical Properties of Steel Structure Coating

HAO Yunhong^{1,2,3,4}, XUAN Jiaoyu^{1,3,4}, MA Sihan^{2,3,4}, LI Jie^{2,3,4}, TIAN Xule^{2,3,4}

(1. School of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 3. Key Laboratory of Civil Engineering Structure and Mechanics of Inner Mongolia, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 4. Inner Mongolia Autonomous Region Engineering Research Center of Structure Inspection, Appraisal and Safety Assessment, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Based on the characteristics of the regional special environment in the Midwest of Inner Mongolia, the high-low temperature cycling tests were carried out on the steel structure coating in an experimental system for simulating durability damage of engineering materials under natural environment. The ultra-violet aging tests were also carried out on the steel structure coating in a UV aging test chamber. The influence of special environment on the basic mechanical properties of steel structure coatings was analyzed. The results show that the high-low temperature cycling increases the degree of hydrogen bonding and the intermolecular forces of the steel structure coating. Through fifty high-low temperature cycles, the hardness of the steel structure coating is increased by 24.74%, and the adhesion increases at first and then decreases, reducing overall by 18.3%. UV aging will lead to the C—N and C—O bond rupture. The hardness of the steel structure coating is reduced by 44.37%, and the adhesion is reduced by 22.7% after 3 years of UV aging.

Key words: high-low temperature cycle; UV aging; steel structure; polyurethane coating; mechanical property

收稿日期:2020-03-02; 修订日期:2020-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11862022, 11162011, 51468049, 11662012); 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2018MS05047); 内蒙古自治区青年科技英才支持计划项目(NJYT-17-A09); 内蒙古自治区草原英才资助项目

第一作者:郝负洪(1977—),男,内蒙古乌兰察布人,内蒙古工业大学教授,博士生导师,博士。E-mail:13947133205@163.com

内蒙古地区复杂的区域特殊环境(沙尘暴、大温差、强紫外^[1-3])对基础设施特别是钢结构建筑的耐久性造成了严重影响. 钢结构建筑在服役过程中其表面涂层会受到各种环境因素的侵蚀,包括强紫外线辐射、高低温循环作用、盐雾、湿热及微生物腐蚀等^[4-5],使涂层发生物理或化学变化,从而降低其防护性能. 涂层对钢结构起保护作用,如果表面涂层破坏,钢结构极易被冲蚀、性能劣化,造成其承载力下降,耐久性和安全性降低^[6-7].

钢结构涂层为有机高分子材料,对大温差、强紫外环境敏感程度高,2种环境因素引起的涂层老化速率不同,老化机理也存在差异. 因此,需要分析不同老化条件下钢结构涂层基本力学性能变化的原因,在此基础上对其进行改性,针对不同环境赋予更强的耐候性,从而提高钢结构涂层的使用寿命.

本文利用高低温循环试验模拟内蒙古地区的大温差转换,利用紫外老化试验模拟强紫外线照射. 通过测试环境作用前后涂层基本力学性能的变化,研究高低温循环作用及紫外老化对钢结构涂层基本力学性能的影响机理. 研究结果将为区域特殊环境下钢结构防护涂层的研究与制备提供参考依据.

1 试验

1.1 试验工况

高低温循环试验采用模拟自然环境下工程材料耐久性损伤试验系统进行,根据 GB/T 2423.22—2012《环境试验 第2部分:试验方法试验 N:温度变化》设置试验工况:最低温度 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,持续2 h;随后以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率上升到 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,持续2 h. 从低温到高温再到低温为1个循环,分别进行10、20、30、40、50个循环.

紫外老化试验采用人工加速紫外老化试验箱进行. 内蒙古地区太阳年辐照总量大于 $6\,700\text{ MJ}/\text{m}^2$,紫外光占到达地面的太阳辐射总量的 $5\%\sim 7\%$. 本试验中紫外光占比取 7% ,紫外线年辐射量为 $469\text{ MJ}/\text{m}^2$,再将辐射量单位转化为仪器功率单位,即 $130.278\text{ kW}\cdot\text{h}$,以此为基础设置试验工况:1 a 紫外辐射量($130.278\text{ kW}\cdot\text{h}$)、2 a 紫外辐射量($260.556\text{ kW}\cdot\text{h}$)、3 a 紫外辐射量($390.834\text{ kW}\cdot\text{h}$).

1.2 试件制备

试件基体材料采用表面平整、无扭曲且板面无任何可见裂纹的 Q235 普通低碳钢,用粒径为 $34\text{ }\mu\text{m}$ (400目)的砂纸进行打磨,打磨方式为先水平再垂直最后圆圈打磨,直至试件表面无锈蚀后用无水乙醇擦拭备用. 试件基体材料、尺寸如表1所示.

表1 每种工况下的测试试件规格
Table 1 Test specimen specifications under every condition

Item	Matrix material	Matrix size/ (mm×mm×mm)
Hardness and elastic modulus	Q235	$10\times 10\times 2$
Flexibility	Tinplate	$120.00\times 50.00\times 0.28$
Adhesion	Q235	$80\times 80\times 2$

试件表面涂层由底漆和面漆组成,底漆采用环氧防腐底漆,面漆采用聚氨酯防腐面漆. 按照 GB 50205—2001《钢结构工程施工质量验收规范》中的“钢结构涂装工程”工艺要求,第1层喷涂环氧防腐底漆,后3层喷涂聚氨酯防腐面漆. 每层喷涂厚度为 $80\text{ }\mu\text{m}$,喷涂间隔为24 h,涂层总厚度为 $320\text{ }\mu\text{m}$,喷涂完毕后干燥7 d.

2 基本力学性能测试

涂层基本力学性能测试包括涂层硬度(H)、弹性模量(E)、柔韧性和涂层/基材附着力,测试环境温度为 $26\sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 55% .

2.1 涂层硬度和弹性模量

钢结构涂层硬度和弹性模量采用压痕测试仪^[8],可以实时记录压头压力与压深的关系曲线,由此得到材料的相关力学性能.

2.1.1 压痕控制深度

压痕测试法测试涂层力学性能时存在明显的表面效应,压痕控制深度需大于 $20\text{ }\mu\text{m}$,以保证表面粗糙度引起的压入深度的不确定度小于 5% ^[9]. 同时,为避免钢结构基体对涂层硬度和弹性模量的影响,压痕控制深度需小于涂层厚度的 $1/10$,故本次试验压痕控制深度为 $27\text{ }\mu\text{m}$.

2.1.2 微米压痕试验

微米压痕试验通过分析加卸载曲线来得到材料的硬度和弹性模量^[10-12]. 硬度和弹性模量可以由最大压力 $F_{\max}$ 对应的卸载曲线斜率 $S=\frac{dF}{dh}$ (弹性接触刚度)计算得出.

$$H=\frac{F_{\max}}{A} \quad (1)$$

$$E_r=\frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2)$$

式中: A 为在荷载 F 作用下接触表面的投影面积; E_r 为响应模量; β 为与压头形状有关的常数, $\beta=1.034$.

仪器荷载范围 $0\sim 40\text{ N}$,荷载分辨率 0.75 Mn ,最大压痕深度 $300\text{ }\mu\text{m}$,压入深度分辨率 3 nm . 测试时在涂层不同部位取5个测点,测量后取其平

均值.

2.2 涂层柔韧性

根据 GB/T 1731—93《漆膜柔韧性测定法》规定使用的轴棒法,采用 QTX 漆膜弹性测试仪测试涂层柔韧性.柔韧性测定仪由 7 个固定在底座上直径不同的钢制轴棒组成,其中 1#~4# 轴棒直径分别为 15、10、5、4 mm;5#~7# 轴棒曲率半径分别为 1.5、1.0、0.5 mm.每种工况下需要 7 块试件进行重复试验,涂层柔韧性以不引起涂层破坏的最小轴棒的直径来表示.

2.3 涂层/基材附着力

根据 GB/T 5210—2006《色漆与清漆拉开法附着力试验》,采用 GTJTC-10S 型涂层附着力测试仪测试涂层/基材附着力.试柱直径为 20 mm,将试柱与涂层黏接、固化后放置于拉力试验机下.在与试件平面垂直的方向上施加拉伸应力,以不超过 1 MPa/s 的速度稳步增加,试验应在 90 s 内完成,记录破坏时的拉力 F_t .每种工况需 6 块试件进行重复试验.破坏强度 $\sigma = F_t/A_t$,取 6 次的平均值.其中 A_t 为黏接面积.

3 结果及分析

3.1 未老化钢结构涂层基本力学性能

表 2、3 为未老化钢结构聚氨酯涂层的基本力学性能.由表 2、3 可见:涂层硬度范围在 16.240~16.540 MPa,平均值为 16.410 MPa;弹性模量范围在 893.000~923.600 MPa,平均值为 904.500 MPa;涂层/基材附着力为 1.800 MPa.同时,测试得到涂层柔韧性为 0.5 mm.

表 2 涂层硬度和弹性模量测试结果
Table 2 Coating hardness and elastic modulus test results

Item	Position					Average
	1	2	3	4	5	
H/MPa	16.240	16.540	16.490	16.330	16.450	16.410
E/MPa	923.600	893.000	897.800	915.600	902.300	904.500

表 3 涂层与基材附着力测试结果
Table 3 Coating and substrate adhesion test results

Item	Position					Average
	1	2	3	4	5	
Tension/kN	0.522	0.546	0.548	0.574	0.590	0.594
Adhesion/MPa	1.660	1.740	1.750	1.830	1.880	1.800

3.2 钢结构涂层化学结构

图 1 为钢结构聚氨酯涂层在低温循环作用和紫外老化作用下的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图.由图 1 可见:3 600~3 200 cm^{-1} 是 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰,由于羟基形成氢键,缔合偶极矩增大,因此表现出比较宽的峰;2 922.61、2 849.57 cm^{-1} 分别是一 CH_3 和一 CH_2 的伸缩振动吸收峰;1 725.22 cm^{-1} 是酯和氨基甲酸酯 2 种 C—O 吸收相互重叠形成的吸收峰;1 560.87 cm^{-1} 是苯环中 C—C 的伸缩振动吸收峰;1 532.17 cm^{-1} 是一 C—NH 基团的一 N—H 弯曲振动与一 C—N 伸缩振动的组合吸收峰;1 263.26 cm^{-1} 是 C—O 键的吸收峰;1 122.61 cm^{-1} 和 1 065.22 cm^{-1} 是醚键 C—O—C 吸收峰,处于高频的为反对称伸缩振动峰,低频的为对称伸缩振动峰;739.13 cm^{-1} 是苯环 C—H 面外变形振动吸收峰.

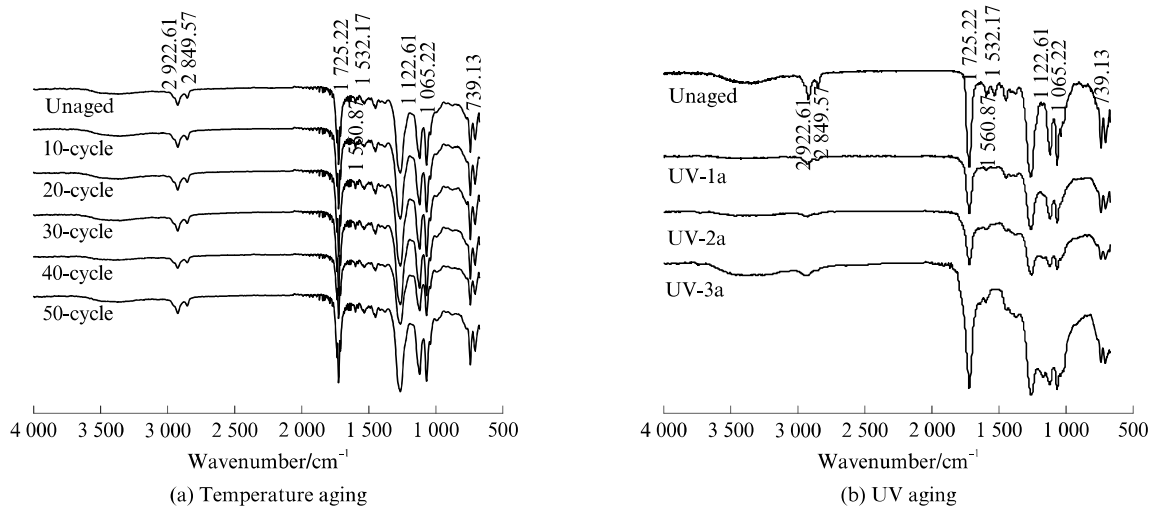


图 1 环境老化后聚氨酯涂层的 FTIR 图谱
Fig. 1 FTIR spectra of polyurethane coatings after environmental aging

3.3 高低温循环作用对钢结构涂层基本力学性能的影响

图2为高低温循环作用前后钢结构涂层的硬度和涂层与基材附着力的变化.由图2可见:高低温循环作用使钢结构涂层硬度增加,未老化的钢结构涂层的硬度为16.410 MPa,经历50个高

低温循环后涂层硬度为20.470 MPa,硬度增加了24.74%;经历10、20个高低温循环后,涂层与基材附着力有所增加,但是增加量较小;经历30个高低温循环后,涂层附着力较未老化时开始降低;经历50个高低温循环后,涂层附着力降低了18.3%.

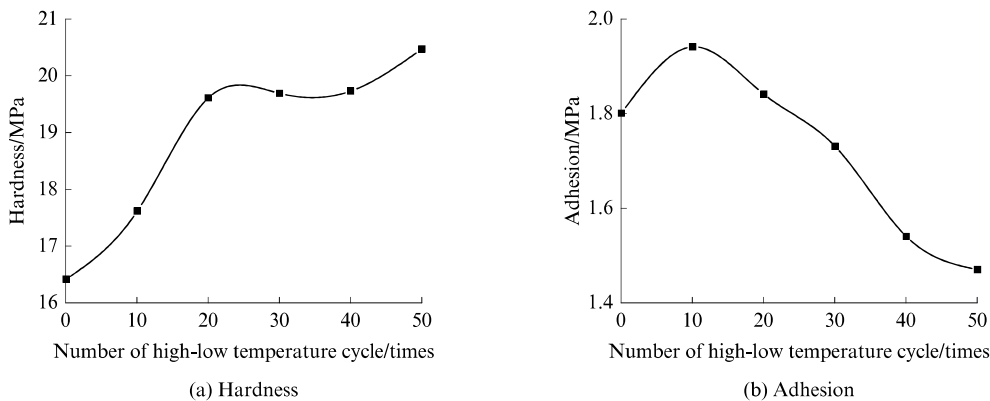


图2 高低温循环后钢结构涂层的硬度和附着力变化

Fig. 2 Change of hardness and adhesion of steel structure coating after high-low temperature cycle

表4为高低温循环老化后钢结构涂层的柔韧性.由表4可见:经历10、20个高低温循环后涂层柔韧性没有发生变化;经历30个高低温循环后,涂层柔韧性出现变化,但是变化较小,表明高低温循环作用对钢结构涂层柔韧性的影响较小.

表4 高低温循环后钢结构涂层柔韧性测试结果
Table 4 Test results of steel structure coating flexibility after high-low temperature cycle

Number of high-low temperature cycle/times	0	10	20	30	40	50
Flexibility/mm	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5

结合图1(a)可知,钢结构聚氨酯涂层受高低温循环作用后,C—O键($1\,263.26$ 、 $1\,725.22\text{ cm}^{-1}$)吸收峰强度增大,这是由于聚氨酯大分子链中的氨基羰基是以游离和氢键化2种形式存在,氢键化程度直接影响到聚氨酯材料中硬段的有序结构.一般通过羰基区($1\,800\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$)来分析聚氨酯中的氢键化作用,其中 $1\,747\sim 1\,728\text{ cm}^{-1}$ 是游离态羰基区, $1\,727\sim 1\,709\text{ cm}^{-1}$ 是氢键化羰基区域.随着经历高低温循环次数的增加,游离态羰基区峰面积减小,氢键化羰基区域的峰面积增加,氢键化程度增加,导致分子间作用力增大,链段规整度增加.说明高低温循环作用使得聚氨酯涂层中的氨基氢键转化为无序氢键,从而使总的氨基氢键化程度得到提高,即氢键化程度越高,材料硬段的有序结构越好,涂层硬度增加.但高低温循环作用同时存在键的断裂,涂层柔韧

性降低,涂层/基材附着力表现出先增后减的趋势.

3.4 紫外老化对钢结构涂层基本力学性能的影响

图3为紫外老化1、2、3 a前后钢结构涂层硬度和涂层与基材附着力的变化.由图3可见:紫外老化使涂层硬度减小较快,老化3 a后涂层硬度减小了44.37%;紫外老化使涂层与基材附着力降低,紫外老化3 a后涂层附着力降低了22.7%.

表5为紫外老化后钢结构涂层的柔韧性.由表5可见,紫外老化作用使得钢结构聚氨酯涂层柔韧性减小,紫外老化1、2 a后涂层柔韧性减小较少,老化3 a后柔韧性减少较为明显.

结合图1(b)可知,钢结构聚氨酯涂层受紫外老化后,官能团IR吸收强度随着紫外老化时间的延长逐渐减弱.2类C—H键($2\,922.61$ 、 $2\,849.57\text{ cm}^{-1}$)吸收峰的强度降低,且 $2\,922.61\text{ cm}^{-1}$ 处—CH₃的伸缩振动吸收峰和 $2\,849.57\text{ cm}^{-1}$ 处—CH₂的伸缩振动吸收峰,由2个裂峰逐渐形成1个宽峰,说明C—H键遭到破坏,涂层中可能有氢过氧化物产生.同时C—O键($1\,725.22\text{ cm}^{-1}$)、C—N键($1\,532.17\text{ cm}^{-1}$)吸收峰强度均出现不同程度降低.C—O键($1\,725.22\text{ cm}^{-1}$)吸收峰强度降低说明C—O键断裂,形成氨基甲酰基和烷氧基自由基,氨基甲酰自由基进一步分解成氨基自由基和CO₂,反应式如图4所示.C—N键($1\,532.17\text{ cm}^{-1}$)吸收峰的强度降低说明C—N键断裂,形成氨基自由基和烷基自由基同时释放出CO₂,反应式如图5所示.紫外辐射导致

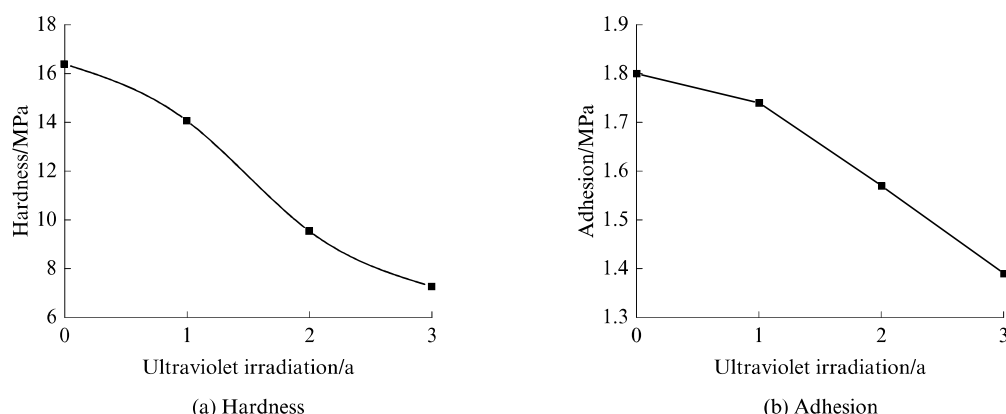


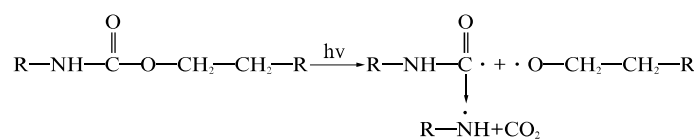
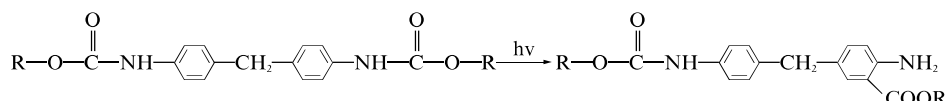
图3 紫外老化后钢结构涂层硬度和附着力变化图

Fig. 3 Hardness and Adhesion of steel structure coating after UV aging

表5 紫外老化后钢结构涂层柔韧性测试结果
Table 5 Test results of steel structure coating flexibility after UV aging

Aging condition	Unaged	UV-1 a	UV-2 a	UV-3 a
Flexibility/mm	0.5	1.5	4.0	10.0

钢结构聚氨酯涂层中化学键发生断裂,因此涂层硬度、柔韧性和涂层与基材的附着力均有所降低.紫外老化3 a后,FTIR光谱中所有吸收峰强度明显降低,故钢结构涂层力学性能(硬度、柔韧性和涂层与基材的附着力)在紫外老化3 a后降低明显.

图4 FTIR图谱中1725.22 cm⁻¹处反应式Fig. 4 Reaction formula in FTIR spectra at 1725.22 cm⁻¹图5 FTIR图谱中1532.17 cm⁻¹处反应式Fig. 5 Reaction formula in FTIR spectra at 1532.17 cm⁻¹

4 结论

(1)未老化钢结构涂层硬度为16.410 MPa,弹性模量为904.500 MPa,涂层/基材附着力为1.800 MPa,柔韧性为0.5 mm.经历50个高低温循环后,涂层硬度增加24.74%,附着力降低18.3%.紫外老化3 a后涂层硬度减小44.37%,涂层/基材附着力降低22.7%.

(2)高低温循环作用使得钢结构涂层氢键化程度增加,分子间作用力增大.氢键化程度越高,材料硬段的有序结构越好,涂层硬度增加,同时存在键的断裂,导致涂层柔韧性降低,附着力呈现先增后减趋势.

(3)紫外老化作用使得钢结构涂层中化学键发

生断裂,其中C—N和C—O键断裂形成氨基自由基,同时释放出CO₂,导致涂层基本力学性能下降.

参考文献:

- [1] 胡亚男,李兴华,郝玉珠.内蒙古太阳能资源时空分布特征与评估研究[J].干旱区资源与环境,2019,33(12):132-138.
HU Yanan, LI Xinghua, HAO Yuzhu. Spatial and temporal distribution characteristics and assessment of solar energy resources in Inner Mongolia[J]. Resources and Environment in Arid Areas, 2019, 33(12): 132-138. (in Chinese)
- [2] 张大任,郑静,范军亮,等.近60年中国不同气候区极端温度事件的时空变化特征[J].中国农业气象,2019,40(7):422-434.
ZHANG Daren, ZHENG Jing, FAN Junliang, et al. Temporal and spatial characteristics of extreme temperature events in different climatic regions of China in recent 60 years[J].

- Agrometeorology of China, 2019, 40 (7): 422-434. (in Chinese)
- [3] 杨艳,王杰,田明中,等.中国沙尘暴分布规律及研究方法分析[J].中国沙漠,2012,32(2):465-472.
YANG Yan, WANG Jie, TIAN Mingzhong, et al. Analysis of distribution law and research methods of sandstorm in China [J]. China Desert, 2012, 32(2): 465-472. (in Chinese)
- [4] 丁敏贞,卢琳,高瑾,等.老化方式对聚氨酯涂层钢板失效行为的影响[J].工程科学学报,2015,37(9):1174-1182.
DING Minzhen, LU Lin, GAO Jin, et al. Effect of aging mode on failure behavior of polyurethane coated steel plate [J]. Journal of Engineering Science, 2015, 37(9): 1174-1182. (in Chinese)
- [5] 刘倩倩,卢琳,高歌,等.大气环境中金属及其保护层霉菌腐蚀研究的进展[J].工程科学学报,2017,39(10):1463-1469.
LIU Qianqian, LU Lin, GAO Ge, et al. Progress in the study of mold corrosion of metals and their protective layers in the atmospheric environment [J]. Journal of Engineering Science, 2017, 39(10): 1463-1469. (in Chinese)
- [6] MORSI S M M, MOHAMED H A, ABDEL GHANY N A. Development of advanced-functional polyurethane/red iron oxide composites as protective one coating systems for steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2019: 105236.
- [7] 郑进,张庆华,罗振寰,等.风电叶片防护涂层材料的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2012,28(11):182-186.
ZHENG Jin, ZHANG Qinghua, LUO Zhenhuan, et al. Research progress of protective coating materials for wind turbine blades [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(11): 182-186. (in Chinese)
- [8] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [9] 莫明珍,曹标,李俊杰.纳米压痕法测试微纳米涂层的力学性能[J].理化检验(物理分册),2018,54(7):483-486,491.
MO Mingzhen, CAO Biao, LI Junjie. Mechanical properties of micro nano coatings by nano indentation method [J]. Physical and Chemical Inspection (Physical Volume), 2018, 54(7): 483-486, 491. (in Chinese)
- [10] OLIVEIRA G L, COSTA C A, TEIXEIRA S C S, et al. The use of nano-and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) [J]. Polymer Testing, 2014, 34: 10-16.
- [11] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation-advances in understanding and refinements to methodology [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(1): 3-20.
- [12] PHARR G M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation [J]. Materials Science & Engineering A, 1998, 253(1): 151-159.
- [13] ROSU D, ROSU L A, CASCALVAL C N. IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4): 591-596.
- [14] NICHOLS M E, GERLOCK J L. Rates of photooxidation induced crosslinking and chain scission in thermoset polymer coatings II. Effect of hindered amine light stabilizer and ultra-violet light absorber additives [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(2): 197-207.