

船舶与海洋工程 复合材料耐久性

[法] 彼得·戴维斯 [美] 雅帕 D. S. 拉贾帕克萨 编
(Peter Davies) (Yapa D. S. Rajapakse)

倪爱清 王继辉 祖磊 译

Durability of Composites in a Marine Environment



化学工业出版社



Springer

船舶与海洋工程 复合材料耐久性

[法] 彼得·戴维斯 [美] 雅帕 D. S. 拉贾帕克萨 编
(Peter Davies) (Yapa D. S. Rajapakse)

倪爱清 王继辉 祖磊 译

Durability of Composites
in a Marine Environment



化学工业出版社

·北京·



Springer

为推进复合材料在海洋环境中的长期可靠应用,法国海洋开发研究所(IFEMER)和美国海洋研究局(ONR)于2012年举行了“海洋环境下复合材料的耐久性”会议,对当前美国、欧洲和亚洲关于复合材料在海洋环境中应用的研究进展进行了综述和展望,本书不仅考虑了复合材料在海洋船舶上的应用,而且涵盖了其在近海产业,如钻井立管,以及可再生海洋能源两方面的应用,包括了复合材料在海洋环境中的最新应用。本书集中了美国、法国、英国、挪威、日本等海事强国关于复合材料在海洋应用中最前沿的研究进展,讨论了海洋环境复合材料的耐久性认证问题,阐明了进一步的研究方向。本书的研究内容和结果不仅对海洋环境中复合材料应用有普遍的指导意义,而且其中材料的性能测试以及环境-性能预测工具的建立,使得研究数据和结果一方面能够为理论研究提供对比参照,另一方面也为海洋用复合材料耐久性表征提供了参考依据。

图书在版编目(CIP)数据

船舶与海洋工程复合材料耐久性/[法]戴维斯(Davies, P.), [美]拉贾帕克萨(Rajapakse, Y. D. S.)编;倪爱清,王继辉,祖磊译. —北京:化学工业出版社,2015.7

书名原文:Durability of composites in a marine environment
ISBN 978-7-122-23941-9

I. ①船… II. ①戴…②拉…③倪…④王…⑤祖… III. ①船用材料-复合材料-耐久性-研究②海洋工程-工程材料-复合材料-耐久性-研究 IV. ①U668②P75

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第098589号

Durability of Composites in a Marine Environment/Edited by Peter Davies,
Yapa D. S. Rajapakse

ISBN 978-94-007-7416-2

Copyright©2014 by Springer Netherlands. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by
Springer.

本书中文简体字版由Springer授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2014-168

责任编辑:夏叶清

责任校对:蒋宇

文字编辑:颜克俭

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张18¼ 字数238千字 2015年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

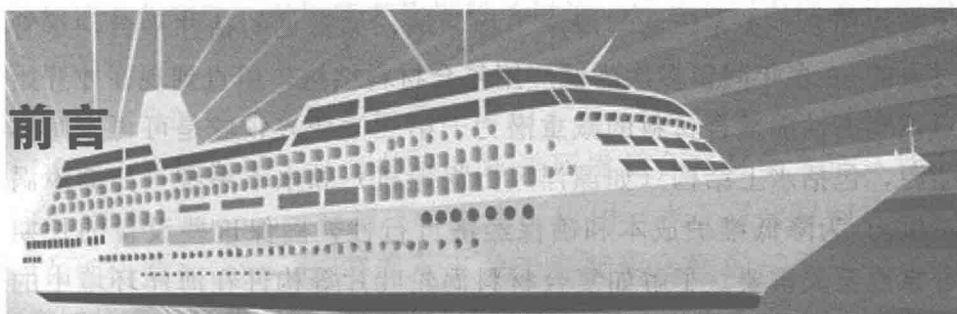
网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

前言



2012年8月在法国南特(Nantes)海洋研究中心(IFREMER Center)举行了 IFREMER/ONR“复合材料在海洋环境应用的耐久性”研讨会,本书将与会国际专家学者发表的13篇论文集成成册,主要目的是对欧美近期关于复合材料在海洋环境中应用的性能研究的最新发展状况进行综述。因此,本书作者将该领域内的首席权威专家、学者们集中在一起,进行了两天多的特邀讲座和讨论,后续的圆桌讨论重点关注如何进行深入研究以提高复合材料海洋结构的耐久性性能。最后,所有会议报告专家均受邀为本书撰写一章内容。

尽管纤维增强聚合物基复合材料在海事结构(娱乐船只、军事舰艇和潜艇)中的应用已有50多年,但关于长期耐久性的设计依然极大地依赖经验,安全系数通常取值很高。近年来,进行了大量工作以实现小型船舶设计的规范化,专门进行了大量工作,最终于2006年完成了ISO 12215标准。这虽为船材尺寸的确定奠定了基础,但几乎未考虑其长期耐久性能。

在军事研发领域,对某些耐久性的某些方面已有所探究,尤其体现在EUCLID项目(RTP3.8和RTP 3.21)和ONR固体力学核心项目。然而,直到最近我们才能够建立水的侵入和力学响应行为耦合的物理模型基础。这仍是一个相对前沿的研究领域。如要为舰艇结构设计师提供切实的长期性能预测方法与工具,则具备材料应用经验的专家和研究预测方法的专家间的讨论是必不可少的。

除传统的海洋船舶结构,复合材料开始在两类应用领域中起到

关键作用，一类是近海与海岸工程领域，如常见的钻井平台，尽管过去的 30 多年间曾多次尝试应用复合材料结构，但直到现在才开始意识到高性能复合材料的减重潜力。第二类新兴领域是可再生海洋能源，包括水上结构（如漂浮风力涡轮机）和水下系统（如潮汐涡轮机）。为降低维护成本和确保经济可行性，确保这些设备的长期可靠性至关重要。了解如复合材料涡轮叶片等构件在海洋环境中的长期耐久性能是这一行业面临的主要挑战之一。特别是，几个原型叶片均已试运行失败，使长期耐久性的设计成为了一个重要问题。

鉴于海洋复合材料的传统应用和令人兴奋的新型应用，就解决涉及海洋复合材料结构的耐久性问题举行一次会议是非常必要和及时的。本研讨会意在提供一个前期工作的背景、一个针对欧美当前相关项目的讨论平台、一个未来优先研究领域方向的框架，并鼓励发展新的合作。该会议由美国海军研究办公室、法国 IFREMER 研究中心和 Carnot EDROME 研究院资助。大会主席对 Marie-Michèle Pedel、Yvon Le Guen 和 Colette Davies-Courty 对会议组织的热情援助表示感谢。来自学术界、研究界和企业的 65 人参加了此次研讨会。本书章节顺序与会议议程一致。首先，Summerscales 的概述介绍了复合材料在海洋环境中应用的耐久性这一课题。接下来两章，是分别来自 Mensitieri 等、Colin 和 Verdu 的关于水对树脂基体和复合材料的影响的详细讨论（聚合物基体中的水吸附热动力学和有机基体复合材料的湿老化研究）。然后，Jacquemin 和 Fréour 阐述了水吸附与力学性能间的耦合效应（吸湿-力学性能的耦合效应研究）。

Siriuk 和 Penumadu（海水对海洋环境聚合物基复合材料的影响），Figliolini 和 Carlsson（乙烯基酯树脂及其碳纤维增强复合材料的海水老化性能研究）介绍了海水如何影响海洋复合材料性能的情况。

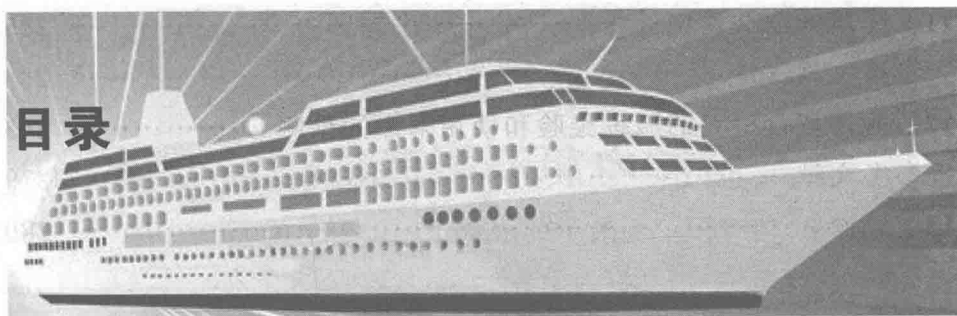
接下来的两章中，Nakada 和 Miyano（吸水对单向增强碳纤维复合材料 CFRP 的时变和温变强度的影响），Davies（海洋能源设备

的加速老化实验)对加速老化进行了讨论,后者专门面向海洋能源应用领域。

研讨会的第二天更多地关注应用方面。Echtermeyer 描述了如何将耐久性问题纳入认证体系(海洋环境复合材料耐久性认证综述)。接着 Choqueuse 描述了一些水下应用(水下复合材料应用的耐久性研究)。Devaux 等展示了关于赛艇耐久性的三个研究案例(赛艇的耐久性设计)。然后, Dalzel-Job 等介绍了英国海军的服役经验(舰用复合材料的服役经验和使用寿命预测)。

最后,基于研讨会上的讨论, Rajapakse 和 Davies 给本书撰写了简短的总结章节(结论),确定未来的研发要求,并包括了一份 ONR 项目及他们将如何应对未来需求的内容概述。

Peter Davies (IFREMER), Yapa D. S. Rajapakse (ONR)



1 复合材料在海洋环境中的耐久性	1
参考文献	10
2 聚合物基体中的水吸附热动力学	18
参考文献	48
3 有机基复合材料的湿老化研究	53
参考文献	121
4 吸湿-力学性能的耦合效应研究	134
参考文献	147
5 海水对海洋环境聚合物基复合材料的影响	148
参考文献	162
6 乙烯基酯树脂及其碳纤维增强复合材料的海水老化性能 研究	164
参考文献	174
7 吸水对单向增强碳纤维复合材料 CFRP 的时变和温变 强度的影响	176
参考文献	186
8 海洋能源设备的加速老化试验	187
参考文献	199
9 海洋环境复合材料耐久性认证综述	203
参考文献	219
10 水下复合材料应用的耐久性研究	222
参考文献	233

11 赛艇的耐久性设计	235
参考文献	263
12 舰用复合材料的服役经验和使用寿命的预测	265
参考文献	279
13 结论	280



摘要 本章对纤维增强复合材料在海洋环境中成功应用的关键因素进行了评述，补充并修正了 Searle 和 Summerscales 的早期文章《水吸附对单向碳纤维增强复合材料 CFRP 的时变和温变强度的影响》。在考虑传统复合材料的耐环境性能影响因素之后，对天然纤维增强聚合物复合材料的潜在优势作了简单讨论。并提出：对于任何材料体系，要建立起“可持续性”，生命周期的量化评估是必不可少的。

1.1 耐环境性能

纤维增强聚合物基复合材料在海洋环境中使用有着悠久的历史。20 世纪 50 年代，玻璃纤维增强聚酯（GRP）取代木材，成为娱乐船只和一些作业船只的制作材料。当前，对海洋可再生能源（MRE）的关注将为复合材料在 MRE 设备组件中的应用开创新的广阔市场。

木材在潮湿环境下会发生降解，且会被海洋生物侵蚀。在海水中，除非对表面进行涂层处理，否则钢材会生锈，铝会被腐蚀。因此，GRP/FRP 材料之所以能长期应用于海水环境中，是因为它们在该环境中具有潜在的或已证实的耐久性能。

然而，要保证 FRP 的成功应用，必须合理选材和精心设计，以避免产生不适当的应力。Pritchard^[1]、Harris^[2]、Martin^[3] 的

著作，以及本书中的 Searle 和 Summerscales^[4]、Davies 等^[5]、Davies 和 Choqueuse^[6]、Choqueuse 和 Davies^[7] 及 Davies 等^[8] 撰写的相关章节，均以复合材料的长期性能为课题进行了研究。本章将阐述成功设计地球海洋环境中的复合材料船舶及其组件的关键问题。

1.1.1 温度

聚合物有许多关键的转变温度，其中最重要的是玻璃化转变温度，即 T_g 。冷却过程中，聚合物分子链的链段运动在 T_g 温度时被冻结。在 T_g 以下，聚合物通常呈现弹性和脆性。在 T_g 以上，聚合物具有黏弹性和韧性。对于承力聚合物，其应用温度一般要低于 T_g ，以避免其在持续载荷作用下发生蠕变。

在阳光直射下，外观颜色会影响组件的表面温度（图 1-1）。深色外观可能会导致组件工作温度升高到 T_g 以上，从而影响其耐久性。

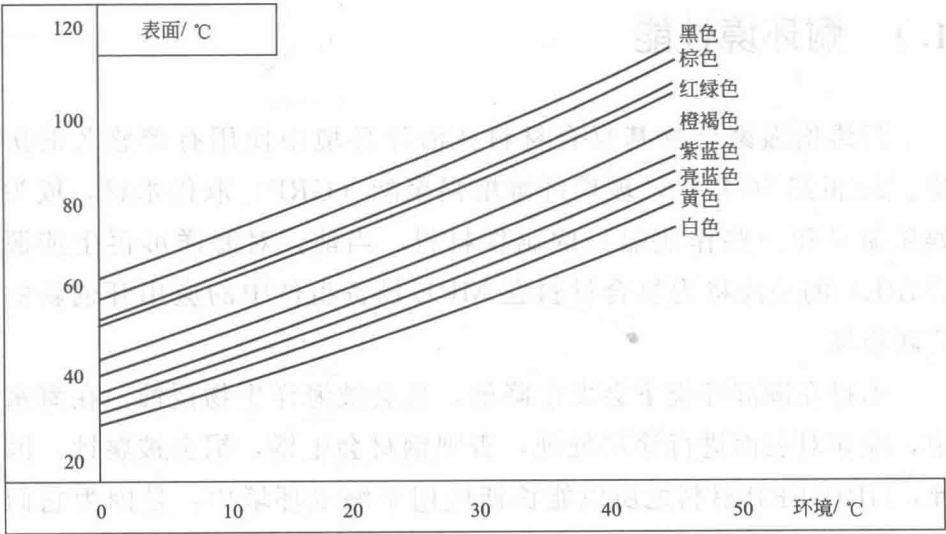


图 1-1 阳光直射对不同颜色物体表面温度的影响（根据《SP 系统设计许用值手册》重新绘制）

1.1.2 水的扩散、吸收和膨胀作用及其对制品力学性能的影响

FLory-Huggins 理论认为聚合物分子为一种晶格排列, 每个晶格可能被 (a) 一个高分子 (占据晶胞连续序列的链段) 或 (b) 一个溶剂分子所占有。聚合物分子可能有许多不同的构象 (可识别的片段的空间排布), 未被聚合物分子链占据的晶格可认为是自由体积。自由体积的分布及连接决定了聚合物的孔隙率和渗透率, 进而决定了周围环境向材料中渗透的难易。

从宏观角度分析, 气体、蒸气或者液体在材料中的扩散规律可用 Fick 定律模拟。液体含量随时间逐渐增大, 然后接近饱和状态。对于因吸附和/或反应扩散产生非 Fick 定律的体系, 扩散系数可直接由吸附等温线得到, 如 Henry 定律或 Langmuir 定律^[9]。

Derrien 和 Gilormini (DG)^[10]提出了一个静水载荷下的聚合物含水量随时间变化的模型, 其中水呈单向扩散状态。Jacquemin 和 Fréour (JF)^[11]提出两个多物理场模型 (热动力学方法和自由体积理论), 该模型用来描述吸水过程中的增塑作用及在组分和层两个尺度上的内部力学状态, 并发现 DG 和 JF 两个模型之间的差异随着湿膨胀系数 (CME) 显著增大。

Nakada 和 Miyano^[12]提出了一种聚合物基复合材料寿命预测的通用先进加速试验方法 (ATM-2), 该方法认为: 时间、温度和吸水率与 UD-CFRP 静态强度之间的关系均可表示为基体树脂黏弹性柔度的函数。

Perreux^[13]用一种响应模型解释了层合板的力学和环境 (水) 载荷随时间变化和损伤的引发过程。第一阶段, 由微-细观模型描述了微裂纹导致的刚度变化; 在第二阶段, 采用基于力会促使损伤扩展的热力学定义和其他扩散能定义的热动力学模型。

Summerscales^[14]评述了复合材料含水量的无损测量技术。其中, 核磁共振光谱法和核磁共振成像法备受关注, 因为该方法能够

区分化学结合水（例如聚合物中的氢键）和自由水。

1.1.3 渗透和起泡

渗透是溶剂（通常是水）通过半透膜使溶液达到溶解平衡的过程。在纤维增强复合材料中，聚合物基体可充当这种膜。由于水扩散进入聚合物，任何可溶性固体物质都可溶解并形成浓溶液。接着，水会向该浓溶液中扩散直至浓度梯度降低为零。随着稀释过程的进行，溶液的体积增大，并对周围材料施加压力，当压力超过临界水平时会导致分层（通常在胶衣和层压板接口处），表现为在层压板表面起泡。关于化学因素参与渗透和起泡过程的综合分析以及相应的消除措施可参见文献[4]。

1.1.4 应力和应力腐蚀

复合材料的寿命可能受到疲劳（循环应力加载）因素的限制。材料的疲劳数据是样品在波形（默认的正弦波、方形波、三角波、锯齿波或预录波等）载荷作用下得到的，波形在最大绝对应力 $S_{\max}$ 和最小绝对应力 $S_{\min}$ 之间交替变化。当拉压载荷的幅值相同时，应力比为 -1 ；仅有拉伸作用时， $0 < R < 1$ ；仅有压缩作用时， $R > 1$ 。

国际标准 ISO 13003: 2003^[15] 要求至少先测试 5 个试样以确定静态/单调加载强度，然后至少对 5 个试样进行疲劳加载，施加的应力/应变水平至少为 4 种。该数据关系通常由线性 y 轴 [应力或应变峰值 (S)] 和 $\lg x$ 轴 [应力循环次数 (N)] 来描绘，称为 Wholer 曲线。Basquin 关系式为：

$$\sigma_a = \sigma_f (2N_f)^b \quad (1-1)$$

式中， σ_a 为应力幅值常数； σ_f 为疲劳强度系数； N_f 为应力循环次数； b 为疲劳强度指数（即 $S-N$ 曲线的斜率，通常为负值）。

Stinchcomb 和 Reifsnider^[17]、Post 等^[18] 及 Passipoularidis 和 Philippidis^[19] 均评述了复合材料的疲劳性能的一些方面。Vassilopoulos 等^[20] 评述了用于推导复合材料定寿命曲线 (CLD) 的常用的

和新开发的模型。他们在较宽范围的 GFRP 材料等幅疲劳实验数据的基础上,阐述了 6 种模型,并比较了各模型的预测精度。所选 CLD 方法对复合材料疲劳寿命预测的影响给出了量化分析。

1.1.5 海洋污损生物和生物降解

在海洋环境工作的船只和设备应加以保护,防止污损生物的破坏。作为一项可持续发展技术,MRE 部门必须确保其操作将环境负担降到最低。理想的 MRE 设备在其生命周期内无需修理和维护。有很多技术可用来防止或去除海洋生物产生的污损,但这些商业技术存在一些潜在问题。

毒性配方(如氧化亚铜漆)增加了生态系统中的重金属或其他生物性农药的含量。现在,有机锡在全球范围内被禁用,铜的使用也面临着来自环保团体越来越大的压力。Qian 等^[21]对很多微生物体内发现的非常重要的天然防污化合物进行了评述。

自抛光(片状剥落)型表面会释放聚合物碎片,这些碎片聚集了毒素,并被位于食物链低端的动物摄取^[22~24]。

低表面能涂料(如硅树脂或 PTFE)要求进行高强度的表面处理,以确保不粘性材料与组件附着牢固。Genzer 和 Efimenko^[25]对超疏水性(即极端非润湿性)进行了评述,涉及表面化学裁剪、质地和响应性能。

为保护船用传感器而发展起来的低压高强脉冲电场^[26],需优化能源损耗,而且在大规模实际应用时,要求与叉指式电极不同的结构形状。

生物仿生(如鲨鱼皮仿制品)技术通常因为质地过软,不能满足长期使用无磨损的要求^[27~32]。

1.1.6 空泡腐蚀

Reynolds 进行水轮设计和性能研究时,证实了在船舶蒸汽发动机的应用环境^[34]中流体中的气泡破裂现象^[33]。Froude 首次采用

“空蚀”一词^[35]。在快速流动的液体中,如局部压力低于蒸汽压,且含有成核源时,蒸汽气泡形成,且持续长大,直至其移动到压力较高区域发生破裂。Rayleigh^[36]提出,当气泡在边界附近破裂时,会产生高能压力波(应力波),从而损伤邻近的固体。Eisenberg^[37]提出,气泡破裂时呈非对称性,形成高速回注射流,并撞击表面,应力波的大小可达 1000MPa(相当于多种材料的强度),持续时间 $2\sim 3\mu\text{s}$ ^[38]。

复合材料已应用于水翼和船尾传动装置中,如螺旋桨^[39],Anon^[40~48]和船舵^[49~51],这些组件在空泡环境中工作。轻质复合材料螺旋桨的惯性较低,使得船只的加速度和减速度更大,并提高了其航行速度和燃油效率。层合板的水弹性裁剪也许不失为延迟空蚀发生的一种途径^[52,53]。

Kallas 和 Lichtman^[54]、Karimi 和 Martin^[38]研究了空蚀现象和材料的空蚀响应。基于晶体位错力学,Bhagat^[55]对金属基复合材料在空蚀方面的研究作了展望。关于聚合物基复合材料空蚀的公开文献还非常有限^[56~62]。国防研究实验室可能有机密数据,但因为保密因素而被限用。

Hammond 等^[59]研究发现,材料的抗空蚀能力的强弱排序为铝(差) $<$ GRP $<$ 镍铝青铜(NAB,好)。Yamatogi 等^[62]则发现材料的抗空蚀能力排序为:玻璃纤维(差) $<$ 碳纤维=未增强环氧树脂 $<$ 芳纶纤维 $<$ NAB。

Kallas 和 Lichtman^[54]发现,某些弹性涂料体系可能会因涂层与基材的分离导致早期失效,但这类涂料本身具有优良的抗空蚀性能。

在中东油田,用于连接两个横截面积不同的管道的扩散器,是复合材料应用于非海事环境条件下具有优异的抗空蚀性能的一个实例^[63]。按该公司的质检程序,需对服役一个月后出现泄露的钢构件进行定期更换。但有一次,由于钢构件的交付延迟,暂时安装上了玻璃纤维构件以代替钢构件。在强空蚀和酸性环境下服役 9 个月后,

该组件才被拆除。该组件虽有损坏，但仍然工作良好，如图 1-2 所示。



(a) 平视图



(b) 立面图

图 1-2 空蚀后的石油管道玻璃纤维复合材料分散器
(尺寸与€1 硬币比较)

1.1.7 电化学腐蚀

金属和半导体的腐蚀与材料内部的电流有关。纤维增强层合板中的大部分组成材料是绝缘体，所以不存在电化学腐蚀。然而，碳与贵金属相似，其电势序排在铂和钛之间。在导电液体（如海水）中，如和结构金属（尤其是轻合金，如镁或铝）相接触，则应避免

采用碳纤维。增加一层较薄的玻璃纤维表面层,或在螺栓孔周边添加聚合物内衬,则足以防止形成电化学电池而造成合金损耗。

1.2 潮湿环境中的生物基复合材料

目前,多位学者^[64~77]对天然纤维在增强复合材料中的应用进行了评述。Summerscales 和 Grove^[76]认为在制造复合材料之前,对增强纤维进行改性是必不可少的。

天然纤维增强聚合物基复合材料的潜在问题是木质纤维素纤维具有亲水性,使得制备的复合材料对湿度很敏感。在疏水基体中嵌入亲水性纤维可延缓水分的吸收,但从长期看,扩散和损伤可能会影响材料的性能。湿度会引起尺寸变化(膨胀)、力学性能变化(塑化会提高应变强度但同时降低模量),并易受微生物的损坏。

Costa 和 D'Almeida^[78]研究了吸水性对黄麻或剑麻纤维增强聚酯或环氧基复合材料的弯曲性能的影响。两种复合材料中水的扩散现象均可用 Fickian 模型描述。在整个浸泡实验周期中,黄麻-环氧树脂复合材料表现出最优的力学性能,这是因为其具有较好的纤维-基体的界面完整性,且黄麻具有更强的耐水性。

植物纤维的乙酰化作用可提高复合材料的力学性能^[79]和乙酰化提高了纤维的疏水性。对五种纤维进行了研究。与椰子纤维(椰壳)、油棕榈空果串(OPEFB)和油棕榈藻相比,黄麻和亚麻的韧皮纤维的反应活性最低。据报道,乙酰化还能提高复合材料暴露于环境中的稳定性^[80]。Hill 等^[81]提出,乙酰化纤维在很多微生物腐蚀试验中,在为期 5 个月的测试周期中表现出了强抗腐蚀性,而对照试样在不到 1 个月内就被腐蚀了。

近期,Shah 等^[82, 83]根据 S-N 曲线和等寿命图,提出了有序植物纤维增强复合材料的疲劳寿命评估。发现天然纤维增强复合材料的无量纲化疲劳性能(疲劳强度指数, b , 定义为往复载荷失效循环次数的 2 倍位置处的应力截距),介于玻璃纤维增强和碳纤维增强

复合材料的疲劳性能之间。

采用生物基和/或生物可降解的热塑性聚合物或热固性树脂，与不同比例的从植物提取的前驱材料一起作为复合材料基体的应用日益引发关注。Ishimaru 等^[84]的研究中提到，为控制防污成分的排放，聚己内酯、聚羟基脂肪酸酯和聚乳酸热塑性树脂及其共聚物（和其他的一起）已被用于自抛光/片状剥落基层。他们的实验结果表明，在天然海水中，由于低分子量聚酯（低分子量乳酸，不含化学防污剂的 PLLA）的缓慢释放，藤壶的附着显著减少。

1.3 废弃后处理

自 Brundtland 的报道^[85]以来，人们日益关注系统的选择问题，既要满足当代要求，又不能损害后代满足自身需求的能力。

然而，许多材料选择是根据未经验证的观点而决定的。在船用复合材料大规模生产前对其进行全面的定量生命周期评估（QLCA）是不可避免的^[86]。评估应包含设计、制造和销售、使用和废弃处置等方面，并针对 ISO/TR 14047：2003 中定义的 8 个环境负荷进行评估。Azapagic 等^[88, 89]提出了一种采用环境影响分类因子（EICF-表 1-1）对环境负荷进行量化的途径。另外一个可持续发展问题是 BS8905：2011^[90]中涉及的土地使用问题。

表 1-1 Azapagic 等的 EICF 与 ISO/TR 14047 相对应的环境负荷

ISO/TR 14047:2003(E)	Azapagic 等的 EICF
酸化	酸化潜势 (AP)
生态毒性	生态毒性潜势 (ATP)
富营养化	富营养化潜势 (EP)
气候改变	全球变暖潜势 (GWP)
人类毒性	人类毒性潜势 (HTP)
无生命资源/生物资源枯竭	不可再生/无生命物资源库枯竭 (NRADP)
同温臭氧层枯竭	臭氧层枯竭潜势 (ODP)
光氧化物形成	光化学氧化物反应潜势 (POCP)