



玻璃钢 ④ 应力腐蚀

程基伟 著



化学工业出版社

玻璃钢①的应力腐蚀

程基伟 著



化学工业出版社

· 北京 ·

玻璃钢是应用最为广泛的一类树脂基复合材料,在各领域得到广泛运用。本书在全面系统地阐述了玻璃钢应力腐蚀研究现状的基础上,主要对取向纤维增强的玻璃钢材料、随机短纤维增强的玻璃钢材料、混杂 TWINTEx 纤维增强的玻璃钢材料三类玻璃钢材料的应力腐蚀进行了深入细致的研究,并对其应力腐蚀的机理进行了深入的探讨。

本书对于从事玻璃钢制品开发、生产的工程技术人员有很好的参考作用。

图书在版编目 (CIP) 数据

玻璃钢的应力腐蚀/程基伟著. —北京:化学工业出版社,
2009.10

ISBN 978-7-122-06145-4

I. 玻… II. 程… III. 玻璃钢-应力腐蚀 IV. TQ327.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 115666 号

责任编辑:仇志刚 周天闻

责任校对:宋 玮

装帧设计:关 飞

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:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 115 千字 2009 年 10 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:49.00 元

版权所有 违者必究

序

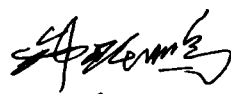
玻璃钢（玻璃纤维增强塑料）在比强度、耐腐蚀、电性能、热性能、可设计性、可施工性、性能价格比等诸多方面都优于传统金属材料，是在工程上应用时间最长、应用面最广的一类复合材料。“耐腐蚀”当然并不意味着“不腐蚀”，随着复合材料使用时间的不断延长，聚合物基复合材料的环境腐蚀失效已逐渐暴露，也正成为保障复合材料构件的安全性、可靠性以及延长复合材料构件使用寿命、降低经济成本必须解决的问题。程基伟同志的这项研究工作，加深了我们对传统复合材料腐蚀与失效的认识。

在大量阅读文献的基础上，研究采用恒 K_I 值的双悬臂梁试样，应用断裂力学的理论，对几种玻璃钢材料的应力腐蚀的行为、影响因素、动力学规律、机理等进行了深入的研究，得到了有价值的结果。给我印象比较深的主要有两个方面：一是作者的研究思路逻辑清晰，视野比较开阔，将力学理论、腐蚀理论进行了比较好的结合；二是工作量比较大，实验所用试样的应力腐蚀失效需要很长的时间，选择这种“时间长、数据少、不容易出成果”的领域进行研究还是需要比较平和的心态，要能够耐得住一点寂寞。

多年以来，我们更多地强调“跟踪”国外前沿，这没有错，在我国科技水平落后很多、科技投入还严重不足的情况下，我们要力争不被别人甩得太远，就必须在“跟踪模仿”的基础上去追求突破和超越。现在，经过改革开放三十年的积累，我们的经济实力、科技实力都有了大幅度的提升，国家也提出了“建设创新

型国家”的目标。我们应该高度关注两个方面的问题，一方面，要从选题开始更多地关注“原始创新”，不仅立足“跟踪”，而应力求“超越”；另一方面，要从产业结构的转型升级出发，更多地关注制约我国整体工业水平提升的一些基本问题、基础问题。在材料领域，在“求新”的同时，还要关注传统材料在使用服役过程中，特别是恶劣环境下长寿命问题研究数据的积累和规律的探讨，从而提高传统材料使用服役的安全性和可靠性。鉴于此，我觉得，程基伟同志的工作，虽然是对传统材料的研究，却是有其意义所在的。

中国工程院院士



2009年3月16日

前 言

玻璃钢是应用最为广泛的一类树脂基复合材料，在航空航天、船舶、车辆、海洋、石油、化工、水处理、建筑、电器等很多领域都发挥了重要作用，特别是在石油化工领域，是制造反应罐、贮罐（槽）、管道等的最佳候选材料之一。但到目前为止，我们国家还缺乏对玻璃钢应力腐蚀的系统研究，其应力腐蚀的长期滞后性和发展过程的隐蔽性使得玻璃钢的应力腐蚀破坏和失效始终是一个大的隐患，特别是在一些诸如核工业等的特殊领域。

本书是在笔者的博士论文《玻璃纤维增强塑料的应力腐蚀开裂研究》的基础上修改、扩充而成的，主要内容是在英国 Queen Mary, University of London 大学材料系做访问学者期间完成的。本书在全面系统地阐述了玻璃钢应力腐蚀研究现状的基础上，主要对取向纤维增强的玻璃钢材料、随机短纤维增强的玻璃钢材料、混杂 TWINTEx 纤维增强的玻璃钢材料等三类玻璃钢材料的应力腐蚀进行了深入细致的研究，并对其应力腐蚀的机理进行了深入的探讨。

正像钟群鹏院士在序言中所指出的“要从产业结构的转型升级出发，更多地关注制约我国整体工业水平提升的一些基本问题、基础问题。在材料领域，在‘求新’的同时，还要关注传统材料在使用服役过程中，特别是恶劣环境下长寿命问题研究数据的积累和规律的探讨，从而提高传统材料使用服役的安全性和可靠性。”对此

笔者有深刻的体会。从这样的角度考虑，笔者才斗胆将自己在这方面的研究结果整理成这本小册子。由于水平所限，其中不妥之处，恳请专家、读者给予批评指正。

借此机会，我要感谢王天民教授多年来的教诲和指导。感谢 Paul J. Hogg 教授在我留学期间给予的帮助和指导。感谢钟群鹏院士在百忙中拨冗作序所给予的鼓励和指导。感谢任国钢博士在试验上的指导和有益的讨论，感谢 Colin Longdown 先生以及课题组的其他人在试验上给我的帮助。

感谢国家留学回国人员科研启动基金的资金支持。

著者

2009 年 5 月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 玻璃纤维增强塑料 (GFRP)	3
1.2 GFRP 在腐蚀环境中的应力腐蚀开裂	4
1.2.1 GFRP 的应力腐蚀开裂现象	4
1.2.2 环境对玻璃纤维的腐蚀	5
1.2.3 树脂基体对 GFRP 应力腐蚀开裂的影响	9
1.2.4 纤维/基体界面对 GFRP 应力腐蚀开裂的影响	11
1.2.5 GFRP 应力腐蚀开裂的研究方法	13
1.2.6 GFRP 应力腐蚀开裂的机理	15
1.2.7 断裂力学在 GFRP 应力腐蚀开裂研究中的应用	19
1.2.8 GFRP 应力腐蚀开裂的控制与预防	21
1.3 本书主要研究内容	23
第 2 章 材料制备与试验过程	25
2.1 材料的制备	27
2.1.1 复合材料层板的制备	27
2.1.2 应力腐蚀开裂试样的制备	30

2.2	应力腐蚀开裂实验	31
2.3	材料的力学性能实验	32
2.4	应力腐蚀开裂试样的柔度测试	32
2.5	应力腐蚀试样破坏后的断面观察	33

第3章 取向玻璃纤维增强塑料的应力腐蚀开裂 35

3.1	不同取向玻璃纤维增强塑料的力学性能	37
3.2	不同取向玻璃纤维增强塑料应力腐蚀试样的柔度测试	38
3.3	不同取向玻璃纤维增强塑料应力腐蚀裂纹的宏观形貌	42
3.4	不同取向玻璃纤维增强塑料的应力腐蚀动力学	44
3.5	不同取向玻璃纤维增强塑料应力腐蚀断面的 SEM 观察	51
3.5.1	断裂表面的 SEM 观察	51
3.5.2	纤维断面的 SEM 观察	53
3.5.3	树脂基体的 SEM 观察	55
3.5.4	GFRP 材料的后腐蚀形貌	59
3.6	不同取向玻璃纤维增强塑料应力腐蚀的综合分析	59
3.7	小结	66

第4章 随机短玻璃纤维增强塑料的应力腐蚀开裂 69

4.1	随机短玻璃纤维增强塑料的力学性能和试样的柔度测试	71
4.2	随机短玻璃纤维增强塑料试样的应力腐蚀裂纹的宏观形貌	72
4.3	随机短玻璃纤维增强塑料材料的应力腐蚀动力学	73
4.4	随机短玻璃纤维增强塑料应力腐蚀断面的 SEM 观察	78
4.5	随机短玻璃纤维增强塑料应力腐蚀的综合分析	80
4.6	小结	82

第 5 章 TWINTEX 纤维增强塑料的应力腐蚀开裂 83

5.1	TWINTEX 纤维增强塑料的力学性能和试样的柔度测试	86
5.2	TWINTEX 纤维增强塑料应力腐蚀裂纹的宏观形貌	87
5.3	TWINTEX 纤维增强塑料的应力腐蚀动力学	88
5.4	TWINTEX 纤维增强塑料应力腐蚀断面的 SEM 观察	92
5.5	随机短纤维增强塑料应力腐蚀的综合分析	94
5.6	小结	96

第 6 章 GFRP 应力腐蚀开裂的机理 99

6.1	几种不同 GFRP 材料应力腐蚀开裂行为的比较	101
6.2	GFRP 材料应力腐蚀机理中几个问题的探讨	104
6.3	纤维/基体界面在 GFRP 应力腐蚀中的作用	109
6.4	GFRP 和 TWINTEX 纤维增强塑料应力腐蚀中的力学分析	110
6.5	GFRP 材料耐应力腐蚀性能和其力学性能之间的相关性	115
6.6	对今后 GFRP 应力腐蚀研究的几点建议	118
6.7	小结	119

参考文献 121

第 1 章

概 论

1.1 玻璃纤维增强塑料 (GFRP)

以合成树脂为基体, 玻璃纤维及其制品作增强材料而制成的复合材料, 称为玻璃纤维增强塑料 (以下简称为 GFRP)。因其强度高, 可以和钢铁相比, 故又俗称为玻璃钢。和传统的金属材料相比, GFRP 具有几方面的优越性^[1]。

- 轻质高强 GFRP 的密度只有普通钢材的 $1/6 \sim 1/4$, 比铝还要轻约 $1/3$, 而机械强度却能达到或超过普通碳钢的水平。加上成本较低, 因此 GFRP 材料不但有好的比强度, 而且有更好的性价比。

- 优良的耐化学腐蚀性 相对于金属, GFRP 对诸如大气、水和一般浓度的酸、碱、盐等介质有着良好的化学稳定性和良好的适应性, 过去用不锈钢也对付不了的一些介质, 如盐酸、氯气、稀硫酸、二氧化硫等, 用 GFRP 可以得到很好的解决, 因此 GFRP 在化学和石油工业中得到了很广泛的应用。

- 优良的电性能 GFRP 是一种优良的电绝缘材料, 可广泛用于制造仪表、电机及电器中的绝缘零部件。尤其是 GFRP 在高频作用下有着良好的介电性和微波透过性, 是制造多种雷达罩等高频绝缘产品的优良材料。

- 良好的热性能 GFRP 也是一种优良的热绝缘材料, 其热导率只有金属的 $1/1000 \sim 1/100$ 。

- 良好的表面性能 GFRP 一般和化学介质接触时表面很少有腐蚀产物, 也很少结垢, 是优良的管道材料。

- 良好的可设计性 GFRP 具有复合材料的共性特点, 可以通过改变其原料的种类、数量比例和排列方式而设计出不同性能的材料。

- 良好的施工工艺性 未固化前的热固性树脂和玻璃纤维组成的材料具有可以改变形状的能力, 通过不同的成型方法和模具, 可以方便地加工成所需要的形状, 特别适合于大型、整体和结构复杂的防腐设备施工要求。

也正是基于上述特点，GFRP 自 1932 年诞生起得到了快速发展，其应用领域逐渐从最初的军用扩大到了很多领域，现在在航空航天、船舶、车辆、海洋、石油、化工、水处理、建筑、电器等很多领域有广泛应用。其中，因其良好的耐蚀性、低成本在化工领域广泛被用来制造反应罐、贮罐（槽）、搅拌器、管道等。

1.2 GFRP 在腐蚀环境中的应力腐蚀开裂

1.2.1 GFRP 的应力腐蚀开裂现象

和金属材料的失效分析一样，GFRP 的应力腐蚀开裂研究也是伴随其应用而产生的。在 GFRP 使用初期，其应力腐蚀开裂现象并没有引起人们的注意。只是后来随着其应用范围的不断扩大，尤其是在化工领域作为耐蚀玻璃钢制造的化学贮罐，在没有任何预兆情况下的突然破坏才使得人们对其应力腐蚀现象逐步有了认识。从 20 世纪 70 年代末期，人们开始对 GFRP 的应力腐蚀开裂现象展开深入系统的研究^[2~11]。一般认为，GFRP 材料的应力腐蚀主要有四个特点^[12]：

- 一定的环境，如酸性或碱性环境；
- 在较低应力水平下即可发生破坏；
- 断裂表现为从一个或多个应力源萌生；
- 断裂表面在应力源区是平面的。

酸性或碱性环境以及应力的存在是 GFRP 发生应力腐蚀开裂的两个前提。一般情况下，应力的来源主要有两种情况：一是 GFRP 制品在使用过程中会受到各种力的作用，二是在纤维和增强塑料制造过程中总会有或多或少的内应力或残余热应力。无论是外加应力还是内应力，即便是在远低于材料断裂应力的情况下，都会在一定的环境中诱发 GFRP 的应力腐蚀开裂。

由于 GFRP 材料优良的耐腐蚀性能，很多情况下 GFRP 的制品都或多或少地和酸、碱、盐、工业用水、油制品等相接触，为其

应力腐蚀提供了必要的环境条件。即便是在无酸碱的环境中,随着时间的延长,也常常会在使用过程中由于各种因素作用而形成酸碱环境。比如 M. Megel^[13]指出在高压输电电缆中使用的 GFRP,在使用过程中会因为吸水和电晕放电作用生成的硝酸而产生应力腐蚀开裂。Leetham 和 Kukureka^[14]、Van de Velde 等人^[15]也报道了 GFRP 电缆发生应力腐蚀的情况。Kin Liao^[16]通过三相同轴的圆柱模型对单向 GFRP 吸水诱发的内应力进行了评估,认为当高分子基体吸收了较高的水分后,产生的作用在纤维上的拉伸应力是非常显著的,例如在吸水达 6% 时,在纤维上可以产生 200MPa 的应力。因此即使在没有外加应力的情况下, GFRP 也会在特定条件下发生应力腐蚀开裂。

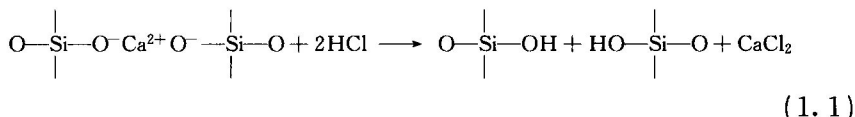
因为不导电,所以 GFRP 的应力腐蚀开裂与金属材料的电化学腐蚀机理有所不同,主要是化学腐蚀和物理腐蚀。化学腐蚀是 GFRP 和周围环境发生化学反应造成的破坏或变质,腐蚀过程伴随着化学键的打破和新物质的生成。物理腐蚀是由于环境的物理作用造成的树脂性能的退化,没有化学键的断裂。GFRP 的应力腐蚀开裂既包括了树脂基体的破坏,也包括了作为增强材料的玻璃纤维的破坏。

1.2.2 环境对玻璃纤维的腐蚀

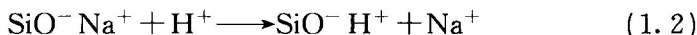
玻璃纤维是把熔化后的玻璃拉成品质均匀的直径为 0.5~30 μm 的细丝,具有不燃烧、耐腐蚀、拉伸强度高、光学性能好等优点,是优良的增强材料,也是 GFRP 中的主要的承力组分,玻璃纤维的破坏也就标志着 GFRP 失去了应有的力学性能和强度,因此研究环境对玻璃纤维的腐蚀对了解 GFRP 的应力腐蚀就显得尤为重要。

硅酸盐玻璃是由连续的硅-氧键网络组成的,每个硅原子被四个氧原子包围,形成一个硅-氧四面体的基本单元,四面体之间通过氧原子相连。在玻璃纤维的生产过程中,为了降低玻璃的熔化温度和黏度,使玻璃熔融体中的气泡容易排除,要往玻璃中加入助熔

剂，一般是碱土金属氧化物，它们进入硅酸盐网络的间隙。按照碱土金属氧化物的含量多少可以将玻璃纤维分为无碱纤维（E 玻璃）、中碱玻璃纤维（C 玻璃）、高碱玻璃纤维（A 玻璃）。而正是这些碱土金属氧化物的存在使得无机酸如盐酸、硫酸等能够通过下面的反应从结构中夺取金属离子（以钙离子为例）：



这种酸的侵蚀使得整个网络受到严重的破坏和减弱，即便是没有受到外力的作用，玻璃纤维直接在酸溶液中浸泡一段时间后会开裂。Torp 等^[17]通过实验发现在没有外加应力情况下，E 玻璃纤维在中等酸度的溶液中失效时间大约在 15h 左右。经过广泛的研究，现在一般认为玻璃纤维表面的化学侵蚀机理是一个浸滤的过程。Metcalf 和 Schmitz^[18]首先详细报道了 E 玻璃的酸蚀，指出 E 玻璃纤维的腐蚀是由于纤维中的阳离子被酸环境中的 H^+ 所取代：



这个反应不断进行的结果是在玻璃纤维的表面仅剩余了 SiO_2 骨架的外覆盖层，这就和没有受到腐蚀的纤维芯部形成了一种“芯部-鞘层”结构。其中“鞘层”因收缩而在纤维表面形成了拉应力，与没有变化的“芯部”的压应力正好相反。所以，即使是在没有外加应力的情况下，仅这种表面的拉应力就可以造成外部酸介质浸滤过的外覆盖层自发产生裂纹。

Sheard 和 Jones^[19]研究了不同的腐蚀环境对单根 E 玻璃纤维应力腐蚀的影响，发现玻璃纤维在硫酸和硫酸氢钠中腐蚀失效的分布符合 Weibull 分布，而在正磷酸中则不符合 Weibull 分布。因为 E 玻璃纤维在磷酸中特别耐蚀，这可能是因为玻璃纤维在磷酸中形成了钝化的磷酸盐层。Evans^[20]等对 E 玻璃纤维束在不同浓度的盐酸中短期腐蚀破坏进行了研究，用双参数的 Weibull 分布来描述纤维的强度，发现在观察到芯-鞘结构之前形状参数在短时间内有一个快速的上升，然后随着芯-鞘的形成而缓慢下降。Cowking^[21]等

也假设纤维初始强度分布符合 Weibull 分布，他们通过声发射技术对 E 玻璃纤维束的应力腐蚀进行了研究，发现纤维中亚临界裂纹的扩展速率依赖于应力强度因子 K_I 值，符合 $V \propto K_I^n$ 的关系，酸的腐蚀性越强， n 值就越小。同时他们还计算出了 Weibull 分布中的参数 m 的值。Caddock 等^[22,23] 断定在芯-鞘形成的过程中也发生纤维的老化，这是一个相对长时间的纤维弱化过程。因为玻璃纤维在酸环境中发生的应力诱发断裂对形成鞘的时间而言太短了，所以他们断定 GFRP 应力腐蚀断裂过程中纤维表面的脱盐作用是主要作用。后来他们又进一步指出，纤维如果承受静载荷，则 E 玻璃纤维的破坏会加快，并且这个破坏相对于时间服从指数定律，其中的指数是酸浓度的函数，因此玻璃纤维的弱化主要是由于纤维表面的脱盐作用和应力集中作用下的静态疲劳作用。Bledski 等^[24] 仔细研究了 E 玻璃纤维中“芯部-鞘层”的形成过程，发现当纤维被润湿时，无论是在酸中浸泡还是用水漂洗，无论是裸露的纤维还是纤维增强层板都不会产生裂纹，由此他们提出造成裂纹的收缩应力与玻璃被酸充分脱盐时形成的类凝胶的、水饱和浸透的硅质层有关。只有在这个硅质层脱水干燥产生足够的表面拉应力时才能使纤维表面收缩形成裂纹，酸的浓度、处理时间和温度都对裂纹的形成有显著影响。Hsu^[25] 分别研究了单丝 E 玻璃纤维、E 玻璃纤维束和短玻璃纤维增强复合材料的腐蚀，发现单丝的腐蚀对 Weibull 分布的幅度参数有影响，但对形状参数没有影响。纤维束的强度在酸中下降很快，腐蚀对纤维束的应力-应变曲线的影响不能用现有的统计理论来很好的预测。而短纤维增强的复合材料在酸中的应力腐蚀断裂则符合线弹性断裂力学，可以用线弹性断裂力学的理论进行描述。

Kawada and Srivastava^[26] 通过对乙烯酯树脂为基体、E 玻璃纤维和 C 玻璃纤维增强塑料材料的应力腐蚀研究发现，C 玻璃纤维表面的微裂纹要比 E 玻璃纤维表面的微裂纹少，其增强塑料要比 E 玻璃纤维增强塑料更能耐应力腐蚀。他认为这主要是由于 E 玻璃是因盐酸的直接作用而萌生裂纹，C 玻璃则是由于吸收酸中的水分子而造成纤维的剪切。Ernesto^[27] 用 E 玻璃纤维和 EC 玻璃纤维在