

A Review of Corrosion Resistance of Fiber Reinforced Polymer

Lvshan Zhou^{1,2*}, Wei Wei^{1,3}, Yuanfang Deng², Shenjiang Lv², Wei Pang¹, Chuan Lai^{1,2}

¹Key Laboratory of Exploitation and Study of Distinctive Plants in Education Department of Sichuan Province, Eastern Sichuan Sub-Center of National Engineering Research Center for Municipal Wastewater Treatment and Reuse, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

²DaZhou Quality Technical Supervision and Inspection Testing Center, Dazhou Sichuan

³Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong Sichuan

Email: zhoulvshan@126.com

Received: Feb. 19th, 2020; accepted: Mar. 3rd, 2020; published: Mar. 10th, 2020

Abstract

Fiber reinforced polymer has emerged in many fields such as the national, military, and national defense, and has become the leader in the material industry. Although the research results of fiber reinforced polymers are encouraging, their theoretical research is still relatively weak. In this article, glass fiber, carbon fiber, and basalt fiber reinforced polymers are introduced; the content includes their main preparation process, and focuses on the research results in the field of anticorrosion. According to the current development trend of fiber reinforced polymers, the future development direction and suggestions are pointed out.

Keywords

Fiber Reinforced Composites, Corrosion, Glass Fiber, Carbon Fiber, Basalt Fiber

纤维增强复合材料的耐蚀性研究进展

周绿山^{1,2*}, 魏伟^{1,3}, 邓远方², 吕沈江², 庞薇¹, 赖川^{1,2}

¹四川文理学院化学化工学院, 国家城市污水处理及资源化工程技术研究中心川东分中心, 特色植物开发研究四川省高校重点实验室, 四川 达州

²达州市质量技术监督检验检测中心, 四川 达州

³四川轻化工大学, 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡

Email: zhoulvshan@126.com

*通讯作者。

收稿日期：2020年2月19日；录用日期：2020年3月3日；发布日期：2020年3月10日

摘要

纤维增强复合材料在国民、军工、国防等众多领域崭露头角，成为了材料行业的佼佼者。虽然纤维增强复合材料研究成果令人鼓舞，但在其基础研究领域还是比较薄弱。本文主要介绍了玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维等增强复合材料的主要制备工艺，着重阐述了在防腐领域的研究成果。针对目前纤维增强复合材料的发展动态，指出了未来的发展方向与建议。

关键词

纤维增强复合材料，腐蚀，玻璃纤维，碳纤维，玄武岩纤维

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

腐蚀是影响材料使用寿命长短与用途的主要因素之一，根据作用机理的不同可分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀，以化学腐蚀影响最盛[1]。在工业应用中，解决好腐蚀问题就是为企业增效与节约成本。在防腐领域，常用的防腐措施主要有：一是提高材料内在的防腐能力；二是在材料表面进行涂层防护；三是除去环境中的腐蚀介质；四是采用一些特殊保护措施，如对金属材料通入直流电，从而对材料起到保护作用，通常有外电源阴极保护法、保护器保护法、阳极保护法等方法[2] [3] [4]。在众多防腐措施中，通过添加耐腐蚀组分，或进行物理、化学改性以提高材料耐腐蚀性能研究最为重要与关键，只有材料自身性能增强了才能更好应对环境变化。纤维增强材料耐蚀性能研究发展已久，早在 20 世纪 40 年代，美国就实现了玻璃纤维增强复合材料(俗称玻璃钢)的工业化生产[5]。当纤维增强材料的优越性不断突显时，研究者便不断开发不同品种纤维掺杂，取得了不俗的成绩。目前，常用的增强纤维主要有玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维、纳米纤维等[6] [7] [8]。基于增强纤维的种类不同，应用环境不同，其耐蚀材料的制备工艺与条件也各相同，所表现出的耐腐蚀性能与机理更是千差万别。本文主要综述了常用纤维增强复合材料的制备工艺及原理，阐释复合材料在防腐蚀领域的应用与耐蚀机理，指出目前纤维掺杂复合材料的问题与发展方向，期许为其深入研究与工艺化生产提供借鉴与参考。

2. 玻璃纤维增强复合材料

玻璃纤维是一种性能优异的无机非金属材料，主要含有二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化钠等成分，根据氧化钠含量的不同可分为无碱、中碱、高碱纤维三类[9]。玻璃纤维增强复合材料(GFRP)主要将基础材料树脂与填充料玻璃纤维通过一定的手段复合制作而成，兼具了树脂与玻纤的优点，在质轻、高强度、耐热、耐腐蚀、电绝缘等方面有突出优势[10]，其主要生产工艺有手糊制作、纤维缠绕、喷射成型、模压成型、拉挤成型等等，国内主要以前两种工艺生产为主[11]。手糊成型工艺是树脂基复合材料生产中应用最早且最广的一种方法，是以含固化剂的树脂为基体，以玻璃纤维及其织物为增强材料，将二者在涂有脱模剂的模具上通过手工铺合而粘接在一起。该工艺适用于多品种、小批量制品的生产，

不受制品种类和形状的限制[12]。纤维缠绕成型工艺是树脂基复合材料生产的另一种常用方法,主要先将玻璃纤维进行树脂浸渍,在一定条件下,规律性地缠绕、层叠到芯模上,达到一定厚度后进行固化、脱模,进而加工成成品。该工艺易实现机械化与自动化,同时能够最大限度地展现出纤维的抗拉强度[13]。

玻璃纤维增强复合材料的化学稳定性主要取决于玻璃纤维中二氧化硅和碱金属氧化物的含量。通常,二氧化硅可保证玻璃纤维的化学稳定性,但碱金属氧化物的存在则会降低其化学稳定性,遇水易水解,但有碱玻纤的耐酸性比无碱玻纤好[14],其原因主要在于玻璃纤维中的二氧化硅是非晶体,对酸有较强的耐腐蚀性,而在碱性条件下,OH⁻可破坏 Si-O-Si 链形成 Si-OH 进而发生溶解[15]。因而工业生产中常加入其他组分来改善 GFRP 的某些性质和性能。较强的吸水性会因水解破坏材料结构影响性能,研究表明,强的界面作用会导致树脂吸水,而弱的界面作用条件下,吸水受界面控制[16];同时,纤维与树脂间的界面粘结情况也直接影响着复合材料的耐蚀性能,弱的界面粘结会加速在湿热条件下 GFRP 的物理老化和化学降解[17] [18]。在雷文等[19] [20]的系统研究中发现,GFRP 的耐蚀性能与基体有很大关系,不同的基体表现出的耐蚀性能各有不同。当复合材料处于盐溶液体系时,腐蚀与老化主要是物理作用,而在碱溶液体系里则是物理和化学的共同作用[21]。在硫酸溶液体系,温度的升高可加速水与质子的扩散运动,使 GFRP 基体加速水解,而纤维的腐蚀除了温度的影响,主要取决于生成物的溶解度[22]。GFRP 的腐蚀除了受使用环境的影响外,还与自身的缺陷有很大关系,如型体错位、纤维断裂、局部脱粘等等[23]。

3. 碳纤维增强复合材料

碳纤维增强复合材料(CFRP)主要分为基体与增强体两部分,同时根据工艺需要还会添加固化剂等成分。碳纤维增强复合材料的基体主要有树脂、金属、橡胶等等,而增强体主要为短纤维(晶须)和连续纤维两种[24]。根据基体的不同,CFRP 的制备工艺也不同。对于树脂和橡胶基体而言,主要采用 GFRP 类似的生产工艺,而对于金属基体,其常用方法有粉末冶金法、熔体浸渗法、搅拌铸造法、原生铸造复合法、加压凝固铸造法、叠层复合法、原位生成复合法等[25]。粉末冶金法多用于非连续纤维增强的金属基复合材料的制备,将与基体混合均匀的短纤维增强体粉末进行成型干燥热压,经烧结后得到产品。该方法可有效调控复合材料的性能,易于后期制作加工,但因致密度不好而易吸附气体,影响界面结合从而出现空隙等缺陷[26]。熔体浸渗法是通过一定方式在连续纤维上均匀附着熔融态或液态金属,得到金属润湿复合丝,后经挤压冷却制得产品。工艺简单易操作是其突出优势,但在浸渗过程易造成纤维损伤[27]。在熔体浸渗法基础上,研究人员开发了一种真空压力浸渗法,通过在真空和高压惰性气体保护共同作用下,提高 CFRP 的致密性与性能,但工艺所需设备复杂,成本高[28]。搅拌铸造法主要包括全液态搅拌铸造和半固态搅拌铸造两种,是利用机械搅拌使熔融态的金属基体与增强体混合均匀,再经一定后处理工艺来制得成品,该方法成本低、工艺简单,但产品空隙率较高,对产品性能影响较大[29]。

碳纤维增强复合材料最早在军事领域得以应用,后发展到航空航天、汽车工业、文体用品等多种领域[30]。由于基体与应用环境的不同,CFRP 有着不同的耐蚀性能,主要取决于基体与增强体界面相容性[31]。当 CFRP 用于露天环境时,自然条件是其腐蚀的关键因素。阳光中的紫外线具有高能量,照射在高聚物基体上时,可引发和促进氧对基体的作用,产生游离基,使高聚物分解,而且在湿热、与臭氧接触环境中可加速此反应的进行[32]。在水环境中,水会促使 CFRP 高聚物基体发生溶胀,增大分子结构间距,金属基体则会发生水解;同时,水可通过材料空隙渗入,在纤维与基体的界面上产生内应力,减弱界面间的粘接力,从而影响 CFRP 的强度和耐腐蚀性能[33]。当水环境中存在酸、碱、盐及有机物等化学介质时,CFRP 的耐腐蚀能力有着不同程度的下降[30]。其原因是在水解的基础上,物理、化学反应成为了主导腐蚀因素;对金属基体而言,电化学反应体现出显著作用[34]。在腐蚀过程中,材料自身结构也是关键

因素之一。研究表明,材料存在内部凹角时腐蚀呈减弱趋势,而外部凸角则对材料的腐蚀有放大作用,但随角度的增加而减小[35]。

4. 玄武岩纤维增强复合材料

玄武岩纤维是 21 世纪绿色环保新型材料之一,主要由玄武岩矿石在 1450℃~1500℃ 高温下熔融、拉丝而成[36] [37]。玄武岩纤维的主要成分有二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化铁等等[38]。玄武岩纤维增强复合材料(BFRP)其基体主要有树脂与混凝土两类,在制备工艺上与其他纤维增强树脂类复合材料相似。玄武岩纤维增强树脂基的复合材料主要用于石油化工、交通运输、航空航天等领域,而增强混凝土基的复合材料主要在建筑工程大放异彩[39]。BFRP 的耐蚀性能同样也受影响于基体与增强体的界面作用,形成了有机物分子扩散、氢键作用、塑性层等理论进行解释[40]。这些理论用于树脂基体复合材料有较好地适用性,但在混凝土基体复合材料方面贴合性较差。受使用环境的不同,混凝土基体复合材料除了在一般腐蚀环境中进行研究外,还需在海水、极端条件下进行腐蚀研究。研究表明,玄武岩纤维在腐蚀条件下可有效提高混凝土的抗冻融破坏能力[41]。混凝土中适量添加玄武岩纤维能够有效抑制裂缝的产生和发展,减少混凝土内部缺陷,同时在中短时期内可有效抑制钠离子迁移率[42]。于碱性环境中,玄武岩纤维混凝土在室温条件下有较好的耐腐蚀性能,但高温条件下会破坏材料中的八面体,加剧腐蚀[43]。在建筑工程领域,玄武岩纤维筋研究也取得了不错的成就,在腐蚀影响方面指出,氯离子对腐蚀有极大的促进作用,材料中的钙易于硫酸根形成钙矾石[7],碱性条件下还会减弱界面粘结力,加快腐蚀[44]。

5. 结语

纤维增强复合材料在国民、军工等多方面取得了长足发展,在越来越多的产品中得以应用。鉴于基体与增强体的不同,纤维增强复合材料应用领域各有不同,但其研究内容主要集中于制备工艺、力学性能、防腐、耐高温等领域。在防腐方面,腐蚀速率主要受界面作用、材料结构、环境条件等因素影响。虽然纤维增强复合材料应用越来越广,但提高性能仍是研究重点与难点,在发展工程应用的同时更应注重理论基础的研究,主要可以在以下几个方面进行关注。第一,深入研究基体与增强体的界面形成、发展与作用机理;第二,建立介质作用材料的腐蚀反应模型;第三,开展腐蚀过程中液(气)固界面的传质机理研究。

基金项目

四川省科技厅项目(项目编号:2018JY0335);达州市科技局项目(项目编号:18ZDYF0008,19YYJC0002,19YYJC0020);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(项目编号:2019CL15),四川文理学院项目(项目编号:2018SCL001Z,2018KC005Z,X2019Z043)。

参考文献

- [1] 燕林. 腐蚀的分类[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005(2): 49.
- [2] 邹小女. 试论材料腐蚀分类及防腐方法[J]. 建筑工程技术与设计, 2019(28): 3499.
- [3] 陈思孝, 袁明, 陈列. 氯盐环境下混凝土结构防腐措施研究[J]. 高速铁路技术, 2012, 3(4): 24-27.
- [4] Steven, D.F. and Kevin, K. (1999) Cathodic Protection for New Concrete. *Concrete International*, **21**, 63-68.
- [5] 顾里之. 耐蚀复合材料的进展[J]. 腐蚀与防护, 1990, 11(1): 42-62.
- [6] 王超. 聚合物基复合材料的制备及其耐蚀耐磨性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- [7] 吕柏行. 海水环境下玄武岩纤维筋及其增强混凝土梁的耐久性研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大

- 学, 2016.
- [8] Zhao, Z., Gao, J., Bietto, S., *et al.* (2009) Fire Retardancy of Clay/Carbon Nanofiber Hybrid Sheet in Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composites Science and Technology*, **69**, 2081-2087. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.11.004>
- [9] 姜鑫, 曹欢, 刘欢欢, 等. 白色抗静电阻燃聚丙烯/玻璃纤维复合材料的制备研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2020(1): 1-6.
- [10] 连丽. 玻璃纤维增强复合材料在建筑材料中的应用[J]. 塑料科技, 2015, 43(12): 66-68.
- [11] 王禹阶, 班良民. 玻璃钢典型工艺及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [12] 谢茜. 工人技能对手糊成型玻璃纤维/树脂复合材料品质的影响[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2019.
- [13] 张志坚, 宋长久, 章建忠, 等. 纤维缠绕张力对玻璃钢制品质量的影响及控制措施[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(11): 111-114.
- [14] 王禹阶. 有机无机玻璃钢技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [15] 郭奥. 碱溶液环境下玻璃纤维复合材料腐蚀程度测试方法研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
- [16] Pavlidou, S. and Papispyrides, C. (2003) The Effect of Hygrothermal History on Water Sorption and Interlaminar Shear Strength of Glass/Polyester Composites with Different Interfacial Strength. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **34**, 1117-1124. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00214-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00214-8)
- [17] Bergeret, A., Pires, I., Foulc, M.P., *et al.* (2001) The Hygrothermal Behaviour of Glass-Fibre-Reinforced Thermoplastic Composites: A Prediction of the Composite Lifetime. *Polymer Testing*, **20**, 753-763. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00030-7)
- [18] 李林洁, 于运花, 唐泽辉, 等. 界面粘结对 GF/VE 复合材料在硫酸介质中耐蚀性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(6): 9-13.
- [19] 雷文, 凌志达. 玻璃钢的耐腐蚀性能及其在防腐工程中的应用[J]. 全面腐蚀控制, 2000(6): 45-48.
- [20] 雷文, 凌志达. 玻璃钢的耐腐蚀性能及其在冶金腐蚀防护工程中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2001(6): 255-257.
- [21] Sonawala, S.P. and Spontak, R.J. (1996) Degradation Kinetics of Glass-Reinforced Polyesters in Chemical Environments. *Journal of Materials Science*, **31**, 4745-4756. <https://doi.org/10.1007/BF00355857>
- [22] 李亚南, 于运花, 杨小平. 玻璃纤维/乙烷基酯树脂复合材料在硫酸溶液中的腐蚀机理研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(6): 30-34.
- [23] 严艳. 玻璃纤维增强乙烷基酯树脂复合材料在硫酸介质中的耐用性评价[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [24] Degischer, H.P. (1997) Innovative Light Metals: Metal Matrix Composites and Foamed Aluminum. *Materials and Design*, **18**, 221-226. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(97\)00054-X](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(97)00054-X)
- [25] 赵鹏鹏, 谭建波. 金属基复合材料的制备方法及发展现状[J]. 河北工业科技, 2017, 34(3): 215-221.
- [26] 刘献华. 不同结构碳增强铝复合材料的制备及组织性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [27] 欧阳海波, 齐乐华, 李贺军. 液态浸渗法制备碳纤维增强镁基复合材料研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2008(S1): 67-73.
- [28] 张广安, 罗守靖, 田文彤. 短碳纤维增强铝基复合材料的挤压浸渗工艺[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 525-528.
- [29] 谢国宏. 搅拌铸造法制造颗粒增强铝基复合材料的研究与发展[J]. 材料工程, 1994(12): 5-7.
- [30] 张凯, 马艳, 杨世全, 等. 碳纤维复合材料的耐腐蚀性能[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(4): 1-4+9.
- [31] Bellucci, F. (1991) Galvanic Corrosion between Nonmetallic Composites and Metals. I: Effect of Metal and of Temperature. *Corrosion*, **47**, 808-819. <https://doi.org/10.5006/1.3585192>
- [32] 刘东勋. 气候因素对 T300/4211 碳纤维复合材料性能的影响[J]. 纤维复合材料, 1997(3): 16-19.
- [33] 曾竞成, 罗青. 复合材料理化性能[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1998.
- [34] 杨阳, 徐辉, 石佩洛, 等. 原子氧对碳纤维增强氰酸酯复合材料的侵蚀及机理研究[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(5): 56-60.
- [35] 李文泉, 杨勇新. 纤维增强复合材料结构局部形状与环境腐蚀速率的关系研究[J]. 工业建筑, 2019, 49(9): 113-117.
- [36] Matykiewicz, D., Barczewski, M., Knapsk, D., *et al.* (2017) Hybrid Effects of Basalt Fibers and Basalt Powder on

Thermomechanical Properties of Epoxy Composites. *Composites Part B: Engineering*, **125**, 157-164.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.060>

- [37] 苟万, 周绿山, 邓远方, 等. 玄武岩纤维在建筑材料领域的应用研究进展[J]. 当代化工, 2019, 48(5): 1083-1086.
- [38] Liu, J.X., Yang, J.P., Chen, M.R., *et al.* (2018) Effect of SiO₂, Al₂O₃ on Heat Resistance of Basalt Fiber. *Thermochimica Acta*, **660**, 56-60. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.12.023>
- [39] 贾明皓, 肖学良, 冯古雨, 等. 玄武岩纤维增强复合材料及其应用最新研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(11): 6-8+12.
- [40] 李种, 武明. 玄武岩纤维/树脂基复合材料的界面强化研究现状[J]. 复合材料, 2012, 41(22): 125-128.
- [41] Jin, S., Li, Z., Zhang, J., *et al.* (2015) Experimental Study on Anti-Freezing and Thawing Performance of Reinforced Concrete of Basalt Fiber under Corrosion Condition. *Engineering Mechanics*, **32**, 178-183.
- [42] 王振山, 李浩炜, 吴波, 等. 玄武岩纤维混凝土的耐碱腐蚀性及其力学性能试验研究[J]. 应用力学学报, 2019, 36(5): 1088-1095+1258-1259.
- [43] Sim, J., Park, C. and Moon, D.Y. (2005) Characteristics of Basalt Fiber as a Strengthening Material for Concrete Structures. *Composites Part B: Engineering*, **36**, 504-512. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2005.02.002>
- [44] 吴刚, 朱莹, 董志强, 等. 碱性环境中 BFRP 筋耐腐蚀性能试验研究[J]. 土木工程学报, 2014, 47(8): 32-41.