

海洋工程中 GFRP 筋耐久性研究进展

刘小艳, 王新瑞, 刘爱华, 陈 雷, 蒋亚清

(河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098)

摘要 综述了国内外学者对应用于海洋工程中的 GFRP 筋耐潮湿侵蚀、耐酸、碱、盐腐蚀, 以及抗紫外线辐射、抗冻融破坏、耐干湿循环等性能的研究, 分析了不同环境下 GFRP 筋性能的退化机理, 介绍了采用改进的 Arrhenius 方程预测 GFRP 筋使用寿命的方法, 并对海洋工程中 GFRP 筋的研究和应用进行了展望。

关键词 海洋工程; GFRP 筋; 耐久性; 寿命预测; 综述

中图分类号 : TQ327.1 **文献标志码** : A **文章编号** : 1006-7647(2012)03-0086-04

Research progress on durability of GFRP bars used in marine engineering/LIU Xiao-yan, WANG Xin-rui, LIU Ai-hua, CHEN Lei, JIANG Ya-qing College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract : Steel corrosion induced by chloride could lead to structural failure and maintenance problems in coastal and marine engineering. Thus, GFRP bar is considered as a better alternative because it is lightweight, has high tensile strength, has fatigue resistance, is non-magnetic, and has corrosion resistance. This paper summarizes the research on the durability problems of GFRP bars, such as the moisture resistance, acid resistance, alkalinity, salt corrosion, anti-UV capability, freeze-thaw resistance, and wet and dry cyclic resistance. The degradation mechanism of GFRP bars in different environments is also analyzed. At last, the authors introduce a modified Arrhenius equation for the life prediction of the GFRP bars, and put forward their own opinions on future research and applications of GFRP bars in marine engineering.

Key words : marine engineering; GFRP bars; durability; life prediction; review

引起海洋工程混凝土结构失效的最主要问题是氯离子渗入造成的钢筋腐蚀破坏^[1-2]。长期以来, 研究人员采用添加阻锈剂、阴极保护等方法均不能彻底解决钢筋锈蚀问题^[3]。20 世纪 60 年代以后, 随着人们对纤维增强塑料筋(FRP 筋)研究的深入, 国内外学者普遍认为使用这种新型的聚合物材料是解决钢筋锈蚀问题最有效的方法^[4]。FRP 筋由树脂和纤维经胶合后拉拔成型, 其中纤维体积分数为 55%~80%, 基材体积分数为 20%~45%^[5]。FRP 筋有 3 种, 分别是碳纤维增强塑料筋(CFRP 筋)、玻璃纤维增强塑料筋(GFRP 筋)和芳纶纤维增强塑料筋(AFRP 筋), 在工程中应用最广的是 GFRP 筋, 常用作特殊结构的增强材料, 而 AFRP 筋由于价格高应用最少。GFRP 筋具有轻质高强、抗疲劳、无磁性、耐腐蚀等优点, 被认为是一种很好的替代钢筋的材料^[5-7]。

20 世纪 50 年代, 美国航空和军工工业带动了 GFRP 材料的发展和应用, 后来的研究发现 GFRP 筋

具有轻质高强、抗疲劳、无磁性、耐腐蚀等优点, 逐渐被应用到海洋结构、桥梁、隧道、核电站反应堆等实际工程中^[8-11]。1995 年, 在水利部水利科技基金的支持下, 河海大学首次开展了国产 GFRP 筋及其在混凝土结构中的应用研究, 同济大学、东南大学、哈尔滨工业大学等高校相继开展了 GFRP 筋耐久性的研究, 均取得了较大进展。目前, 上海、广州、天津、深圳等城市均有建成的使用 GFRP 筋的工程。但迄今为止, 海洋工程中所使用的 GFRP 筋大多不超过 20 a, 因此, 开展海洋工程中 GFRP 筋耐久性能的研究具有重要意义。

1 GFRP 筋耐久性研究进展

GFRP 筋作为一种复合材料, 性能的退化比钢筋更复杂, GFRP 筋耐久性的外在影响因素主要有水和潮湿环境、紫外线、各类腐蚀介质、冻融循环破坏以及外应力的作用方式等。通常采用自然条件下的暴

露试验、模拟自然环境的试验和模拟加速腐蚀试验这3种方法来评价 GFRP 筋的耐久性^[12-13]。由于前两种方法试验周期长,目前大多数学者采用模拟加速腐蚀试验的方法开展研究。

1.1 耐潮湿侵蚀

在湿度高的环境中,筋材中树脂容易吸收水分达到饱和状态,对材料的性能有较为明显的影响。Steckel 等^[14]的研究结果表明,E-glass 复合材料在 38℃ 和 100% 的湿度条件下,10 000 h 后的拉伸强度和极限应变的衰减小于 20%。Chen 等^[15]将 GFRP 筋置于 60℃ 和 40℃ 的水中,湿度均为 100%,70 d 后测得其拉伸强度分别降低 29% 和 3%。Fares 等^[16]的研究结果表明,25℃ 下将两种树脂(聚酯和乙烯基)制作而成的 GFRP 筋浸泡在水中 6 个月,拉伸强度降低不大于 8%。任慧韬^[17]将 GFRP 筋浸泡于 23℃ 的水中,1 个月后 GFRP 筋的弹性模量几乎没有变化,但拉伸强度和极限应变均降低不超过 10%,表明 GFRP 筋经浸水试验后有一定的变脆趋势。Bank 等^[12]认为,水分的侵入使聚合物分子间的 Vanderwaals 力(范德瓦尔斯力)破坏,引起基体的界面变薄弱,导致材料拉伸强度、弹性模量、韧性发生变化。根据实际需要,可使用疏水性树脂来降低材料在潮湿环境中的劣化速度。

1.2 耐酸、碱、盐腐蚀

肖建庄等^[18-19]将 GFRP 筋分别浸泡于 HCl 溶液(浓度为 1mol/L)和 H₂SO₄ 溶液(pH = 4)中,均发现 GFRP 筋的力学性能只有较小的退化,肖建庄等^[18]还发现试验结束将 GFRP 筋放置较长一段时间后,材料的拉伸强度有所恢复。Fares 等^[16]分别以聚酯和乙烯基树脂作为 GFRP 筋的基材,研究其在 HCl 溶液(25℃,pH = 3)中的耐酸性能,发现 6 个月的拉伸强度损失小于 15%。张新越等^[20]将 GFRP 筋浸泡于 HCl 溶液(60℃,pH = 3)中进行加速腐蚀试验,28d 和 56 d 后 GFRP 筋的拉伸强度分别降低了 3.0% 和 12.5%,弹性模量降低了 0.63% 和 2.70%。目前,国内外的研究表明,GFRP 筋具有较高的耐酸性。

混凝土内部孔溶液具有高碱度,因此研究 GFRP 筋的耐碱性具有重要意义。阮积敏等^[21]指出,GFRP 筋在强碱环境下工作 6 个月后的拉伸强度值仅相当于其初始值的 75% 左右,文献[22]亦指出,GFRP 筋在碱性条件下拉伸强度可降低 0~75%,弹性模量降低 0~20%。Micelli 等^[23]将 KOH、NaOH、Ca(OH)₂ 按一定比例配制成 pH = 12.6 的碱性溶液,按龄期 21 d 和 42 d 进行测试,拉伸强度分别为空白试样的 70% 和 59%。Chen 等^[15]配制了 pH = 13.6

和 pH = 12.7 这两种碱性溶液,模拟实际工程中普通混凝土(NC)和高性能混凝土(HPC)孔溶液,结果表明在 60℃ 和 40℃ 的 NC 孔溶液中浸泡 70 d 后,GFRP 筋的拉伸强度分别降低了 36% 和 11%,同样的条件下,在 HPC 孔溶液中试件的拉伸强度分别降低了 27% 和 8%。王伟等^[24]将 GFRP 筋浸泡在碱溶液和埋入潮湿混凝土中 54 d 后,测得试件在碱溶液中拉伸强度损失 38.6%,在混凝土中拉伸强度损失 34.5%。文献[18,20,25]均表明 GFRP 筋在碱性条件下力学性能有明显的退化。一般认为,GFRP 筋在碱性环境中的劣化是由于纤维中的硅氧键分别与水分子和氢氧根离子发生离子交换或化学反应,使硅氧键断裂所致,其反应分为离子交换和碱液水解两个过程^[10,26]。为减小 GFRP 筋用于混凝土结构中耐碱性不佳的不利影响,可考虑使用由耐碱玻璃纤维和树脂制成的 GFRP 筋。在结构设计时,可控制应力水平低于 GFRP 筋拉伸强度的 25% 来满足其在腐蚀环境中的耐久性能^[27]。

海水和海洋大气环境中的氯离子会腐蚀钢筋,而 GFRP 筋可以很好地抵抗盐类腐蚀^[28-29]。张新越等^[20]将 GFRP 筋浸泡在由 NaCl 和 CaCl₂ 配制而成的 7% 的盐溶液($m_{\text{NaCl}}:m_{\text{CaCl}_2}=2:1$)中,28 d 和 56 d 后拉伸强度分别降低了 4.36% 和 6.83%,弹性模量基本保持不变。Chen 等^[15]用 NaCl 和 Na₂SO₄ 配制溶液模拟海水,用 NaCl 和 KOH 配制溶液模拟工程中的除冰盐工况^[30],结果表明 GFRP 筋表现出很好的抗盐性。GFRP 筋在海水及盐溶液中的耐久性有一定的降低倾向,Hayes 等^[31]认为这主要是水分引起膨胀应力使基体开裂、水解以及纤维与基体脱黏等,并非盐类引起的性能劣化。可以认为,海洋工程 GFRP 筋外部有混凝土保护层阻止海水浸入,几乎将海水的不良影响降低为零^[32]。

总之,GFRP 筋在加速腐蚀试验中表现出了良好的耐酸性和耐盐性,其耐碱性不佳,这主要是由于腐蚀试验的温度较高,加速了离子渗入和化学反应,可使用耐碱玻璃纤维和树脂防止筋材的性能退化。

1.3 抗紫外线辐射

GFRP 筋在埋入混凝土前经常会暴露在阳光照射下,其拉伸强度会因为聚合物组分(主要是树脂)性能的降低而降低。Toutana 等^[33]研究了 GFRP 筋在空气中自然老化 2.5 a 后的情况,结果表明拉伸强度衰减缓慢。Uomoto^[34]研究表明,GFRP 筋在强紫外线照射 3 a 后拉伸强度减少了 19%。Kato 等^[35]进行的 GFRP 筋紫外线辐射试验(试验温度为 26℃,紫外线拉伸强度为 0.2 MJ/(m²·h))表明,GFRP 筋拉伸强度降低了 8%。在施工过程中,可改善 GFRP 筋

的堆放条件 或在 GFRP 筋外面涂刷不透明的涂料 , 都可以有效地消除紫外线辐射对 CFRP 筋的破坏。

1.4 抗冻融破坏

冬季北方港口气温低 ,会对混凝土结构形成冻融破坏 ,因此考察 GFRP 筋的抗冻融性很重要。表 1 给出了 GFRP 筋抗冻融性的试验研究结果。

表 1 GFRP 筋抗冻融性试验研究结果

研究者	试验方法	试验结果
Uomoto 等 ^[9]	- 20 ~ 15℃ 下冻融循环 300 次	拉伸强度和弹性模量变化不大
张新越等 ^[20]	- 17.8 ~ 7℃ 下冻融循环 50 ~ 300 次	拉伸强度下降 9.4% ,弹性模量提高 5.8%
任慧韬 ^[17]	- 17 ~ 8℃ 下冻融循环 100 次	拉伸强度和极限应变均降低 10% ,弹性模量基本不变

一般认为温度的升高和降低在筋材内部引起不均匀胀缩 ,会产生内部应力 ,使基材与纤维部分剥离 事实上 ,抗冻融性仅局限在 GFRP 筋的表面上 ,并不能显著影响其内部材质^[34]。可以说 ,GFRP 筋具有良好的抗冻融性。

1.5 耐干湿循环

海水的涨落会使结构处于潮湿、干燥交替循环的状态 ,考察 GFRP 筋在干湿循环下的耐久性能很有必要。Chen 等^[15]做了全面的研究 ,将 GFRP 筋在 60℃ 酸溶液、NC 孔溶液、HPC 孔溶液、盐溶液浸泡 4 d 后 ,置于 20℃ 干燥环境下 4 d 9 个循环共 72 d 后 4 种试验条件下 CFRP 筋的拉伸强度分别下降 16% ,27% ,20% ,14%。可见 盐溶液干湿循环条件对 GFRP 筋性能影响最小 ,这与李趁趁^[36]的研究结论基本一致。

2 GFRP 筋使用寿命预测

目前 ,国内外学者多采用加速腐蚀试验的方法研究 GFRP 筋的耐久性 ,但是如何通过短期的试验数据来预测 GFRP 筋的长期使用寿命还是一个尚未完全解决的问题。Fick 定律描述溶液离子在筋材中的扩散过程^[30] ,它基于两个假设 :①树脂和纤维在化学介质扩散的区域是完全破坏的 ;②在未被渗透的区域 ,树脂和纤维的性能保持不变。国外学者大多采用以 Arrhenius 方程为基础的改进模型 ,取得了较好的预测效果^[37-38]。Arrhenius 方程反映了温度对离子扩散速率的影响 ,实现了不同温度下离子侵蚀速度的互相转换。

Arrhenius 方程 :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{1}$$

式中 :k 为退化速率 ;A 为频率因子 ;E_a 为反应活化能 ;R 为普适气体常数 ;T 为绝对温度。

在两种不同温度试验条件下的加速因子 A_F 为

$$A_F = \frac{t_0}{t_1} = \frac{\frac{c}{k_0}}{\frac{c}{k_1}} = \frac{k_1}{k_0} = \frac{A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_0}\right)} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \tag{2}$$

式中 :t₀ 和 t₁ 分别为 T₀ 和 T₁ 温度时 GFRP 筋具有相同拉伸强度损失率所需的时间 ;c 为常数。

根据试验数据可得到 A_F ,由式 (2)反推确定 E_a :

$$E_a = \frac{R \ln A_F}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)} \tag{3}$$

根据 Arrhenius 方程 ,利用累积的试验数据计算出反应活化能 ,可在室内通过加速腐蚀试验模拟自然条件下 GFRP 筋的长期耐久性 ,大幅度缩短了试验周期。Arrhenius 方程反映了温度对离子加速扩散的影响 ,根据已有研究 ,Arrhenius 方程可以较好地反映实际情况^[39]。

3 展 望

GFRP 筋在海洋工程中的使用年限不超过 20 a ,还有很多研究工作要做 :①目前的研究多集中于考察环境对 GFRP 筋耐久性的影响 ,鲜有在应力和环境共同作用下 GFRP 筋性能的变化报道 ;②模拟加速腐蚀试验的方法和标准没有统一 ,评价 GFRP 筋使用寿命的模型还有待进一步完善 ;③目前的试验数据多为 GFRP 筋短期耐久性的试验结果 ,建立长期的数据库非常必要 ,可选择合适的海洋工程进行长期的跟踪试验 ;④开发新的工艺或材料 ,提高 GFRP 筋的抗碱性能。笔者认为随着研究工作的深入 ,GFRP 筋将成为海洋工程中增强材料的首选。

参考文献 :

[1] 陈肇元. 土建结构工程的安全性与耐久性[M]. 北京 : 中国建筑工业出版社 ,2003 .
[2] 陈达 ,江朝华 ,张伟 ,等. 玻璃纤维增强塑料(GFRP)筋混凝土梁斜截面受力性能[J]. 河海大学学报 :自然科学版 ,2007 ,35(5) :534-537 .
[3] 耿春雷 ,徐永模 ,翁端. 混凝土中钢筋保护技术研究进展[J]. 材料导报 ,2009 ,23(5) :20-24 .
[4] NANNI A. Fiber-reinforced-plastic (FRP) reinforcement for concrete structures : properties and applications[M]. New York :Elsevier Science Publisher ,1993 .
[5] 薛伟辰 ,康清梁. 纤维塑料筋在混凝土结构中的应用[J]. 工业建筑 ,1999 ,29(2) :19-21 .
[6] 徐新生 ,郑永峰. FRP 筋力学性能试验研究及混杂效应分析[J]. 建筑材料学报 ,2007 ,10(6) :705-710 .
[7] 张鹏 ,邓郎妮 ,邓宇. FRP 筋混凝土梁的挠度计算方法[J]. 水利水电科技进展 ,2010 ,30(2) :14-16 .

- [8] ACI Committee. State-of-the-art report on fiber reinforced plastic (FRP) reinforcement for concrete structures[R]. Detroit :American Concrete Institute ,1996.
- [9] UOMOTO T ,MUTSUYOSHI H ,KATSUKI F ,et al. Use of fiber-reinforced polymer composites as reinforcing material for concrete[J]. Materials in Civil Engineering ,2002 ,14(3) :191-209.
- [10] 刘志勇 ,吴桂芹 ,马立国 ,等. FRP 筋及其增强混凝土的耐久性寿命预测[J]. 烟台大学学报 :自然科学与工程版 ,2005 ,18(1) :66-73.
- [11] 付凯 ,王伟. 混凝土结构用纤维增强塑料筋的耐久性评述[J]. 塑料工业 ,2010 ,38(1) :1-3.
- [12] BANK L C ,GENTRY T R. Accelerated test methods to determine the long-term behavior of FRP composite structure : environmental effects[J]. Journal of Reinforced Plastic and Composites ,1995(14) :423-437.
- [13] 王伟 ,薛伟辰 ,钱文军 ,等. FRP 筋耐久性试验方法研究进展[J]. 河北工程大学学报 :自然科学版 ,2008 ,25(1) :1-4.
- [14] STECKEL G L ,HAWKINS G F ,BAUER J L. Environmental durability of composites for seismic retrofit of bridge columns [C]//SAADATMANESH H. NIST Workshop on Standards Develop for the Use of Fiber Reinforced Polymers for the Rehabilitation of Concrete and Masonry Structures. Tucson , Arizona :Journal of the Transportation Research Board ,1998 : 83-96.
- [15] CHEN Y ,DAVALOS F ,RAY I. Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures[J]. Composite Structures ,2007 ,78(1) : 101-111.
- [16] FARES E T ,HAMID S. Durability of AR glass fiber reinforced plastic bars[J]. Journal of Composites for Construction ,1999 , 3(1) :12-19.
- [17] 任慧韬. 纤维增强复合材料加固混凝土结构基本力学性能和长期受力性能研究[D]. 大连 :大连理工大学 , 2003.
- [18] 肖建庄 ,于海生 ,秦灿灿. 复合材料加固混凝土结构耐久性研究[J]. 玻璃钢/复合材料 ,2003(2) :16-21.
- [19] KAJORNCHAPPUNNGAM S ,RAKESH K G ,HOTA V S. Effect of aging environment degradation of glass-reinforced epoxy[J]. Journal of Composites for Construction ,2002 ,6(1) : 61-69.
- [20] 张新越 ,欧进萍. FRP 筋酸碱盐介质腐蚀与冻融耐久性试验研究[J]. 武汉理工大学学报 ,2007 ,29(1) :34-36.
- [21] 阮积敏 ,王柏生 ,张奕薇. FRP 筋的特点及其在混凝土结构中的应用[J]. 公路 ,2003(3) :96-99.
- [22] ACI Committee. Guide for the design and construction of concrete reinforced with FRP bars[R]. Detroit :American Concrete Institute ,2003.
- [23] MICELLI F ,NANNI A. Durability of FRP rods for concrete structures[J]. Construction and Building Materials ,2004 ,18 (7) :491-503.
- [24] 王伟 ,孟艳玲 ,钱文军. 碱侵蚀环境下 FRP 筋的耐久性 [J]. 合成树脂及塑料 ,2009 ,26(2) :27-30.
- [25] 任慧韬 ,王阿萍 ,胡安妮. 纤维增强塑料(FRP)用于混凝土构件的耐久性[C]//岳清瑞. 第二届全国土木工程用纤维增强复合材料应用技术学术交流会议论文集. 北京 :清华大学出版社 ,2002 :338-342.
- [26] JONES F R. A review of deterioration mechanisms of sewer renovation materials[R]. Surrey :University of Surrey ,1984.
- [27] TOUTANJI H ,SAAFI M. Durability studies on concrete columns encased in PVC-FRP composite tubes[J]. Composite Structures ,2001 ,54(1) :27-35.
- [28] 金叶 ,吕西林. 纤维筋耐久性研究现状分析[J]. 结构工程师 ,2005 ,21(5) :72-75.
- [29] 张云峰 ,张玉亮 ,詹界东 ,等. FRP 筋长期耐腐蚀性能的研究与发展[J]. 低温建筑技术 ,2010(11) :28-30.
- [30] TANNOUS F E ,SAADATMANESH H. Environmental effects on the mechanical properties of E-glass FRP rebars[J]. ACI Materials Journal ,1998 ,95(2) :87-100.
- [31] HAYES M D ,GARCIA K ,VERGHESE N ,et al. The effects of moisture on the fatigue behavior of a glass/vinyl ester composite [C]//HAYES M D. Fiber Composite in Infrastructure. Tucson ,Arizona :Journal of the Transportation Research Board ,1998 :1-13.
- [32] 方志 ,杨剑. FRP 和 RPC 在土木工程中的研究与应用 [J]. 铁道科学与工程学报 ,2005 ,2(4) :54-61.
- [33] TOUTANA H A ,GOMEZ W. Durability characteristics of concrete beams externally bonded with FRP composite sheets [J]. Cement and Concrete Composites ,1997 ,19(4) :351-358.
- [34] UOMOTO T. Durability considerations for FRP reinforcements [C]//Proceedings of the 5th International Conference on Fiber-Reinforced Plastics for Reinforced Concrete Structures. Cambridge :University of Cambridge ,2001 :17-32.
- [35] KATO Y ,YAMAGUCHI T ,NISHIMURA T ,et al. Computational model for deterioration of aramid fiber by ultraviolet ray[C]//Proceedings of the Third International Symposium on Non-Metallic Reinforcement for Concrete Structures. Tokyo :Japanese Concrete Institute ,1997 :163-170.
- [36] 李趁趁. FRP 加固混凝土结构耐久性试验研究[D]. 大连 :大连理工大学 ,2006.
- [37] CHEN Y ,DAVALOS J F ,RAY I. Durability prediction for GFRP reinforcing bars using short-term data of accelerated aging test[J]. Journal of Composites for Construction ,2006 , 10(4) :279-286.
- [38] BANK L C ,GENTRY T R ,THOMPSON B P ,et al. A model specification for FRP composites for civil engineering structures[J]. Construction and Building Materials ,2003 ,17 (6/7) :405-437.
- [39] 田国文. 混凝土中 GFRP 筋粘接锚固长度的可靠度分析与设计[D]. 沈阳 :东北大学 ,2008.

(收稿日期 2011-11-21 编辑 骆超)