

氯盐腐蚀下纤维/树脂界面黏结退化试验与分子动力学模拟

李师财¹, 金祖权¹, 宋华苗^{1,2}

(1. 海洋环境混凝土技术教育部工程研究中心, 青岛理工大学, 山东 青岛 266520;

2. 中国华西工程设计建设有限公司, 山东 青岛 266000)

摘 要: 纤维/树脂界面黏结性能对纤维增强聚合物(FRP)筋承载过程中纤维与基体之间力的传递至关重要, 但海水海砂混凝土孔溶液中氯离子扩散至纤维/树脂界面区会使得其黏结性能退化。自制纤维/树脂微脱黏装置, 并与数字图像相关(DIC)技术相结合, 追踪玄武岩/玻璃纤维与树脂在氯盐溶液中腐蚀 28 d 的黏结性能退化过程, 并通过分子动力学模拟揭示了腐蚀离子导致界面黏结性能退化机制。结果表明: 玻璃纤维与树脂间的黏结性能优于玄武岩纤维; 玄武岩/玻璃纤维与树脂在 NaCl 溶液腐蚀 28 d, 其界面黏结力分别下降了 73.9%和 71.8%, 拉拔过程中破坏模式以基体开裂和纤维拔出为主; 树脂与纤维基底主要通过形成氢键黏结, 氯离子与基底界面原子的相互作用使原有氢键原子对数量减少, 加速了纤维与树脂的脱黏。

关键词: 纤维/树脂; 界面黏结性能; 分子动力学; 数字图像相关技术; 氯离子

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1136-10

网络出版时间: 2023-04-04



Experiment and Molecular Dynamics Simulation of Interfacial Bonding Degradation of Fiber/Resin Under Chloride Corrosion

LI Shicai¹, JIN Zuquan¹, SONG Huamiao^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Concrete technology in marine environment, Ministry of Education, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China; 2. China Huaxi Engineering Design & Construction Co., Ltd, Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: The force transferring between fiber and matrix is closely related to the interfacial bonding properties of fiber-resin during the loading process of fiber reinforced polymer (FRP) bars. However, its bonding properties are degraded by the diffusion of chloride ions in the pore solution of seawater sea-sand concrete into the interfacial zone of fiber-resin. In this paper, a micro-debonding device was independently designed and combined with the digital image correlation (DIC) technique to track the degradation process of basalt/glass fiber-resin bonding property during the corrosion in chloride solution for 28 d. The results show that the bonding property between glass fiber and resin is better than that of basalt fiber. The interface bonding force of basalt/glass fibers is decreased by 73.9% and 71.8% after the corrosion of 28 d in NaCl solution. Matrix cracking and fiber pulling out are the main failure modes during the pull-out process. The formation of the hydrogen bond is dominated due to the bonding mode between resin and fiber matrix. However, the number of hydrogen bond atoms is reduced by the interaction between the chloride ions and the atoms at the matrix interface, thus accelerating the debonding between the fiber and resin.

Keywords: fiber/resin; interfacial bond property; molecular dynamics; digital image correlation technique; chloride ions

由于严酷海洋环境中的钢筋锈蚀, 以及海水海砂混凝土的日益发展, 具有高耐氯盐腐蚀性能的纤维增强聚合物(FRP)筋被广泛研究和应用于国内外

的结构加固及工程改造中。然而, 在高湿、高碱等恶劣的服役环境中, FRP 筋的界面(筋/混凝土和纤维/树脂)仍易吸湿而发生黏结力退化^[1-2]。FRP 筋的

收稿日期: 2022-08-19。 修订日期: 2022-11-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52225905, U1806225)。

第一作者: 李师财(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 金祖权(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-19. Revised date: 2022-11-26.

First author: LI Shicai (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: lishicai1995@163.com

Corresponding author: JIN Zuquan (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jinzuquan@126.com

界面黏结性能是保证其与混凝土协同工作的关键, 因此研究 FRP 筋界面退化对其力学性能和长期耐久性至关重要。

大多数 FRP 筋的研究聚焦于其与混凝土界面的黏结退化^[3-8], 以及在海水^[9-10]、酸性/碱性/盐溶液^[11-13]等环境下进行加速老化试验。结果表明: 在上述严酷的腐蚀环境下, FRP 筋与混凝土界面易发生黏结退化。Altamas 等^[14]发现在酸性/碱性/盐溶液环境中腐蚀 90 d 后, 玄武岩纤维筋(BFRP)和玻璃纤维筋(GFRP)与混凝土黏结性能的最大降幅分别为 25%和 17%。FRP 筋界面的劣化是一种协同作用, 是由每根纤维和树脂基体的降解共同引起的, 从细观尺度上研究单根纤维和树脂在腐蚀环境中的黏结退化意义重大。目前, 单根纤维与树脂复合材料黏结退化的研究以碳纤维为主^[15-18], 且多采用理论计算等方法进行模拟研究^[19-22], 有关玻璃纤维/玄武岩纤维与树脂黏结退化的试验研究相对较少。分子动力学模拟方法的日益发展为揭示复合材料劣化机理提供了途径, 诸多学者尝试通过分子动力学研究了水分子或腐蚀离子对纤维/树脂复合材料

劣化的影响^[23-24]。因此, 开展玄武岩/玻璃纤维与环氧树脂在腐蚀环境下的黏结性能退化研究十分必要, 同时可通过分子动力学模拟揭示相关的退化机理。

本工作中制备了玄武岩/环氧树脂和玻璃纤维/环氧树脂 2 种复合材料, 通过自主定制的微脱黏装置和数字图像相关(DIC)技术的结合, 从细观尺度上研究纤维/树脂复合材料在氯盐溶液中的黏结性能退化机理, 并通过分子动力学模拟揭示水分子和侵蚀离子影响纤维与树脂脱黏的原因, 为 FRP 筋的长期耐久性设计和使用提供数据支撑。

1 实验

1.1 原材料

制备纤维/树脂复合材料所用的环氧树脂(E44)、固化剂、玄武岩纤维和玻璃纤维的性能参数如表 1 和表 2 所示, 均购自江苏绿材谷新材料科技发展有限公司。聚四氟乙烯薄片购自深圳市华盛塑胶材料有限公司。MS-606 型脱模剂和 MS-611 型模具清洗剂均购自上海海宝特种润滑油有限公司。

表 1 纤维基本性能参数
Table 1 Basic performance parameters of fibers

Material	Tensile strength/MPa	Diameter/ μm	Wire density/($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)	Elasticity modulus/GPa	Ultimate elongation/%
Basalt fiber	4 800	16	0.8	93.1	3.1
Glass fiber	2 200	25	1.2	76.0	4.7

表 2 环氧树脂基本性能参数
Table 2 Basic performance parameters of epoxy resin

Epoxide number	Epoxide equivalent	Elasticity modulus/GPa	Glass transition temperature/ $^{\circ}\text{C}$
0.41–0.47	212–244	3.6	140

1.2 制备

1) 制备树脂块: 定制如图 1a 所示的透明 Acrylic 模具。模具孔中均匀喷涂脱模剂后, 将树脂与固化剂以 2:1 比例(质量比)混合, 使用注射器注入模具中并在常温下固化 24 h。2) 固定树脂块: 将制备好的树脂块前端黏在裁剪成 10 mm×30 mm 大小的聚四氟乙烯薄片上, 控制 2 个树脂块的间距为 8~9 mm, 并将树脂

块前端修剪为斜面。3) 制备纤维束: 将纤维丝的长度裁剪为 11 mm, 每 10 根纤维丝用速干胶黏结为 1 束, 并使用丙酮试剂擦拭清洗后烘干处理。4) 固定纤维束, 使用软头镊子将纤维束两端沾取少量环氧树脂后, 立即将纤维束水平轻放在树脂块的斜面上, 室温下固化 24 h 后使用超景深显微镜观察, 确保纤维束两端埋入树脂的长度在 1 mm 以内。

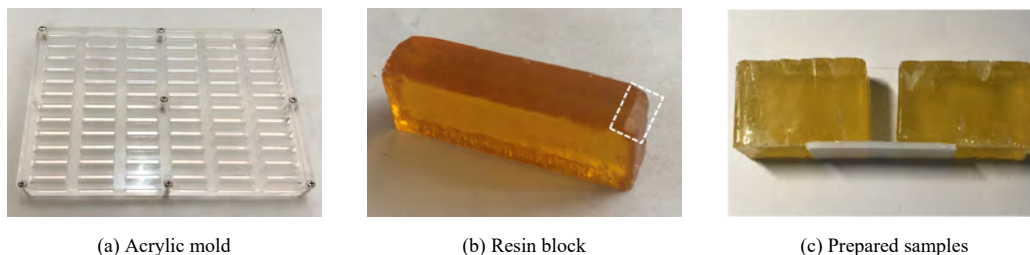


图 1 微脱黏试样制备过程
Fig. 1 Preparation of microdebonding samples

1.3 方法

首先, 将制备好的纤维/树脂试样放入塑料盒中, 加入浓度为 3.5% 的氯化钠溶液浸没试样并密封, 每组测试为 5 个试样分别浸泡 3、7、14、21 d 和 28 d。采用乐清市艾德堡仪器有限公司生产的手动卧式推拉力加载装置施加荷载, 其设备型号为 HPH, 装置最大荷载为 (50 ± 0.01) N。具体试验步骤如下: 1) 取出试样后用丙酮试剂擦拭试样表面, 使用黑、白 2 种颜料喷涂散斑; 2) 将树脂块分别置于加载装置的两侧夹头内, 确保两侧树脂块保持在同一水平线上, 使纤维不出现偏心受拉情况; 3) 调整工业相机镜头的位置, 使纤维束处于镜头中央, 调整镜头焦距及光线直到能够清晰观测到试样表面散斑; 4) 推动加载装置的行程摇杆使树脂块移动直至纤维束被拉断或被拔出, 拉拔过程设置相机频率为 50 Hz 连续拍摄, 记录推拉力计的读数。

玄武岩/玻璃纤维/树脂在氯盐溶液腐蚀 28 d 后, 采用日本日立公司生产的场发射扫描电子显微镜

(Hitachi SU8220) 对其拉拔前后的微观形貌进行观测, 仪器的加速电压设为 15 kV, 发射电流设为 5 A。

1.4 分子动力学模拟

分子动力学模拟通过 Materials Studio 软件进行, 采用 Forcite 模块实现模型的结构优化和动力学弛豫。本工作所用分子模型由交联环氧树脂聚合物、纤维基底和腐蚀溶液 3 部分组成。交联环氧树脂模型由双酚 A 型环氧树脂和间苯二胺固化剂交联而成, 交联度为 80%^[25]。基于玄武岩纤维和玻璃纤维的成分组成(SiO_2 和 Al_2O_3), 玄武岩纤维中 Al_2O_3 相对较多, 因此以纯二氧化硅作为玻璃纤维基底, 通过在 SiO_2 表面以 Al 原子随机替换 1/3 的 Si 原子, 建立掺铝二氧化硅分子作为玄武岩纤维基底, 其中: 纯二氧化硅模型是以晶体硅的 α -石英为基础在 x、y 和 z 方向周期性重复所得, 之后沿层间 [0 0 1] 方向切割使纤维基底在 z 方向上暴露出表面^[26]。构建浓度为 35 g/L 的 NaCl 溶液环境后, 将三者组合并在溶液上方构建厚度为 40 Å 的真空层, 获得最终模型。

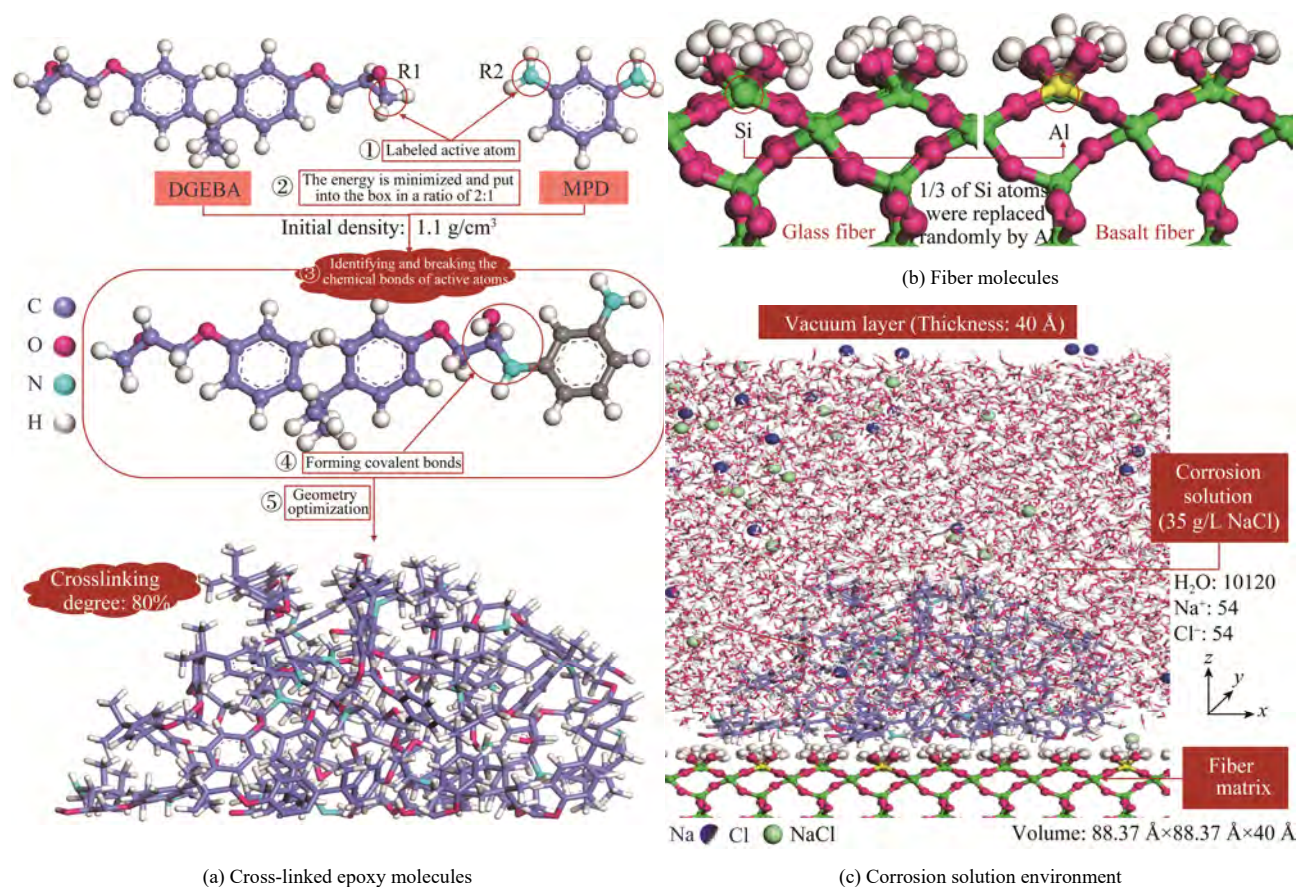


图 2 分子模型示意图
Fig. 2 Schematic diagram of molecular models

模拟采用 COMPASS 力场, 精度控制为 Medium, 温度控制方法为 Nose, 压强控制方法为 Andersen。初始结构模型在正则系综下运动 500 ps 后, 分析溶液离子、环氧树脂与纤维基底结构的反应情况。

2 结果与讨论

2.1 纤维/树脂界面的黏结力退化

2 种纤维/树脂复合体在 NaCl 溶液中浸泡后, 测试纤维/树脂黏结力并计算其黏结力损失程度, 结果如图 3 所示。显然, 经过 NaCl 溶液的腐蚀, 2 种纤维/树脂复合材料黏结力随浸泡时间增加不断降低。经过 28 d 腐蚀, 玄武岩纤维和玻璃纤维/树脂黏结力均出现了大幅度的损失, 分别下降了 73.86% 和 71.76%。

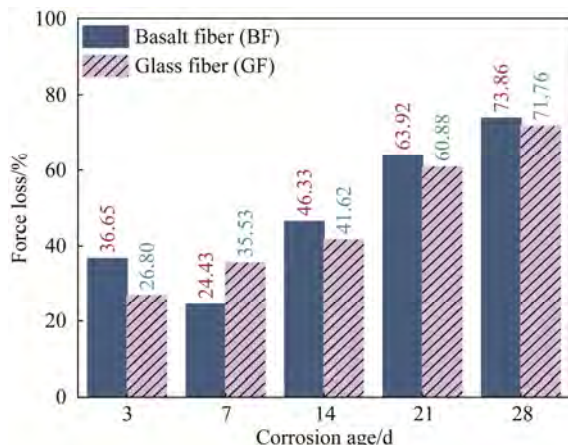


图 3 纤维/树脂复合材料的黏结力损失
Fig. 3 Bonding force loss of fiber/resin composites

2.2 纤维/树脂脱黏过程应变场演变

选取纤维与其两端的部分树脂区域(7 mm×21 mm)作为变形演变分析区域。如图 4 所示, 采用 Vic-2D 软件分析纤维从环氧树脂中拔出过程中 2 端环氧树脂表面位移并计算应变演变, 进而分析纤维/树脂的破坏过程。

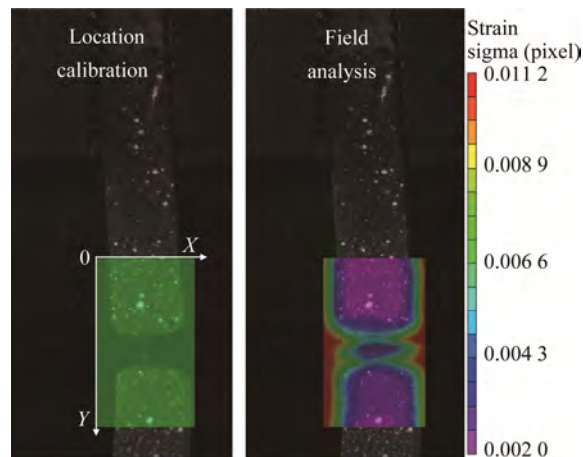


图 4 数字图像相关应变场分析区域位置标定
Fig. 4 Location calibration of digital image correlation strain field analysis area

1) 玄武岩纤维/树脂脱黏分析

通过 DIC 分析玄武岩纤维/树脂复合材料的静止状态、初始状态和结束状态 3 个时刻的应变场演变, 其结果如图 5 所示。若两侧虚线框中环氧树脂端总有其中一侧应变值较低, 且中间的纤维在拉拔过程中出现明显的应变增加, 表明在拉拔过程中纤维是从环氧树脂微滴中拔出而非被直接拉断。当纤维从树脂中拉断时, 两侧虚线框中环氧树脂端的应变值均发生变化, 且纤维中间部分的应变值出现白色的断层。

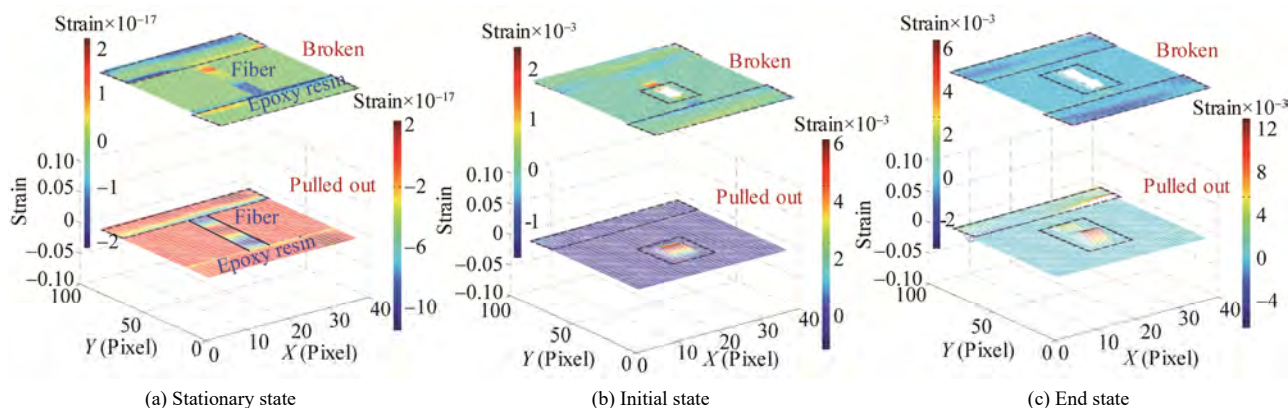


图 5 拉拔过程中玄武岩纤维/树脂应变场演变
Fig. 5 Strain evolution of basalt fiber/resin during pull-out process

玄武岩纤维/树脂在氯盐溶液中腐蚀 3~28 d 后进行拉拔试验, 结果如图 6 所示。腐蚀 28 d 后, 玄武岩纤维与环氧树脂黏结处拉断瞬间的应变由 784.68×10^{-6} 降为 268.23×10^{-6} 。依据脱黏试验测试的

最大黏结力, 通过式(1)计算得到不同腐蚀龄期纤维/树脂黏结强度。在氯盐溶液中浸泡 28 d 后, 纤维的黏结强度由 37.69 MPa 降为 5.88 MPa, 降低幅度为 84.4%, 表明氯盐对玄武岩纤维与树脂的黏结性能

影响巨大。此外,玄武岩纤维/树脂在腐蚀过程中的拉拔破坏模式始终为纤维拔出。

$$\sigma = F / A \quad (1)$$

式中: σ 为黏结强度(MPa); F 为纤维所受拉力(N); A 为纤维的横截面积(mm^2)。

2) 玻璃纤维/树脂脱黏分析

由 DIC 技术获得的玻璃纤维/树脂拔出试样在

NaCl 溶液腐蚀过程中试样表面应变和黏结强度的演变,如图 7 所示。经过 NaCl 溶液的 28 d 腐蚀,玻璃纤维与环氧树脂黏结处的应变由 $1\,373.77 \times 10^{-6}$ 降为 566.67×10^{-6} ,降低幅度为 58.75%。根据式(1)计算所得的黏结强度由 132.48 MPa 降为 20.44 MPa,降低幅度为 84.6%。此外,玻璃纤维/树脂在腐蚀过程中的拉拔破坏模式主要为纤维拔出。

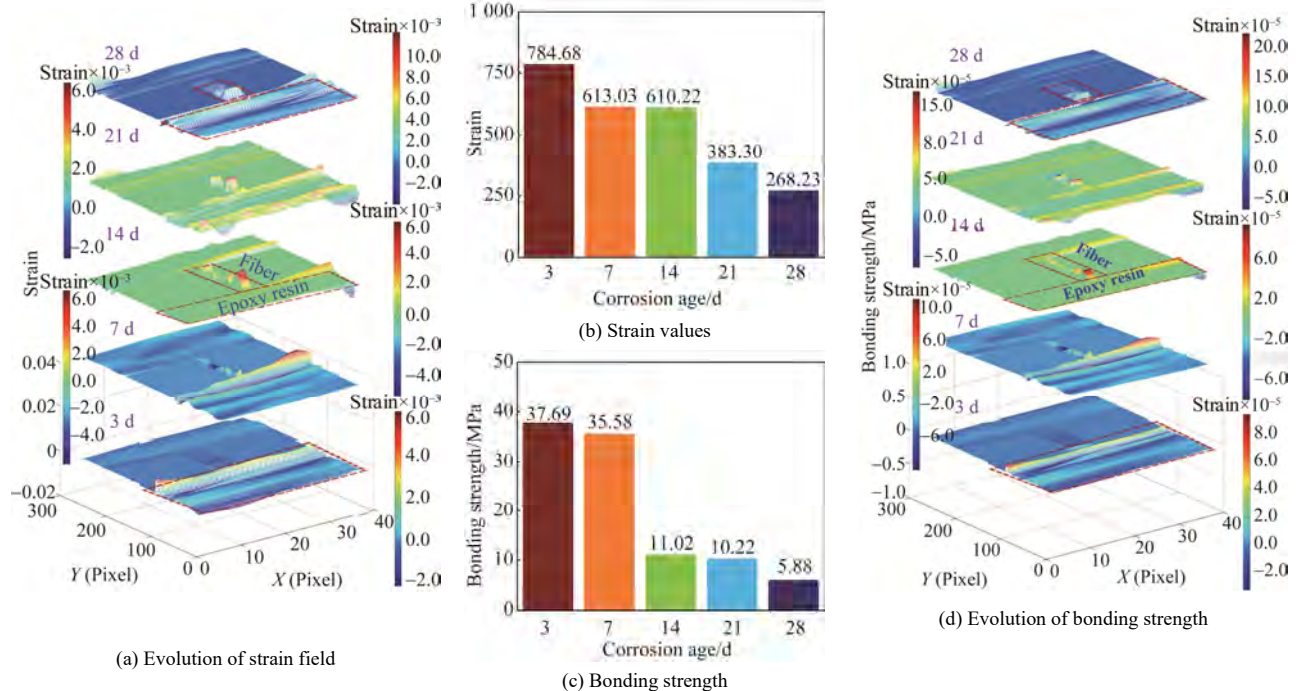


图 6 玄武岩纤维/树脂复合材料表面应变和黏结强度的演变
Fig. 6 Evolution of surface strain and bonding strength of basalt fiber/resin composites

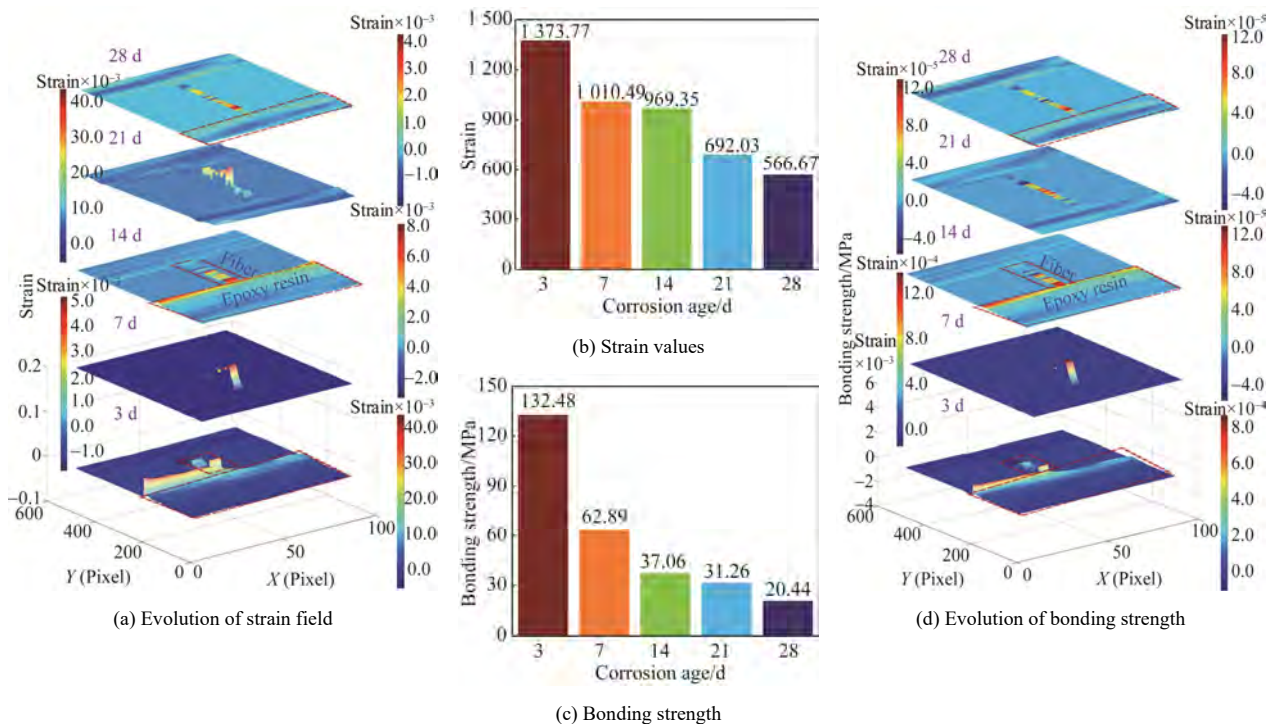


图 7 玻璃纤维/树脂复合材料表面应变和黏结强度的演变
Fig. 7 Evolution of surface strain and bonding strength of glass fiber/resin composites

玻璃纤维与环氧树脂的初始黏结强度远高于玄武岩纤维, 并且氯盐溶液腐蚀 28 d 后其黏结强度仍比玄武岩纤维高 14.56 MPa, 说明玻璃纤维与树脂的黏结性能更好, 纤维/树脂间的黏结性能主要取决于纤维种类。氯盐溶液腐蚀 28 d 后, 2 种纤维与树脂间黏结强度的退化均十分严重, 下降幅度约为 85%, 说明氯盐对纤维/树脂复合材料黏结性能影响巨大。

2.3 微观形貌

对拉拔试验中的纤维/树脂复合材料进行了微观观测, 其结果如图 8 所示。拉拔过程中纤维受力, 导致其黏结端的环氧树脂出现轻微变形, 如图 8g 所示。纤维拔出后, 其表面存在一些残留

的环氧树脂, 玄武岩纤维上的残留树脂基体较少, 破坏模式为基体开裂和脱黏共存, 而玻璃纤维上仍然黏附着大量的树脂基体, 破坏模式以基体开裂为主, 如图 8e 和图 8f 所示。从图 8b 可以看出, 玄武岩纤维拔出后树脂端边缘整齐且有少量溶液晶体, 而玻璃纤维拔出后树脂端边缘破裂且不规则, 说明在氯盐溶液中腐蚀后, 玄武岩纤维与树脂的界面失效更为严重, 玻璃纤维与树脂基体间的黏结性能优于玄武岩纤维, 其拔出过程不仅包括纤维/树脂脱黏, 而且包括树脂破坏。另外, 如图 8h 所示, 在拉拔过程纤维表面会出现微裂纹和细小的损伤, 在与树脂黏结性能更好的玻璃纤维中出现的最多。

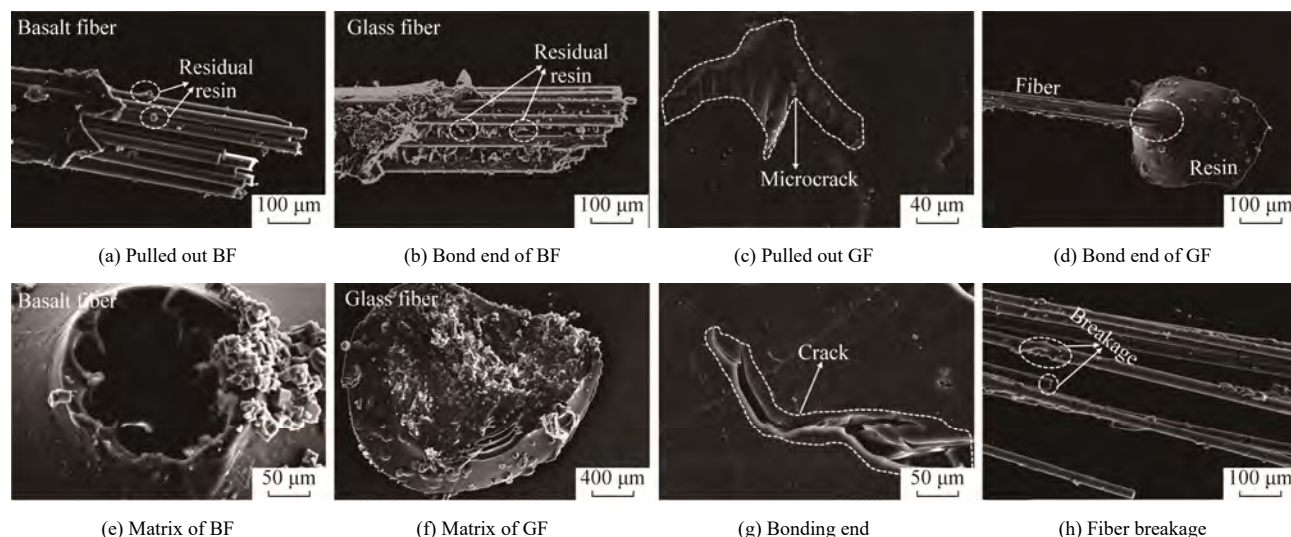


图 8 纤维/树脂复合材料的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of fiber/resin composites

2.4 分子动力学模拟结果

2.4.1 环氧树脂局部结构变化 在分子动力学模拟中, 质心高度可以较好的反应环氧树脂的局部结构变化, 其定义为树脂质心与纤维基体表面之间的距离, 结果如图 9 所示。首先, 未经腐蚀时环氧树脂在玄武岩纤维基底和玻璃纤维基底表面的质心高度分别为 8.93 Å 和 7.08 Å, 说明环氧树脂与玻璃纤维基底表面的黏结性能优于玄武岩纤维, 其主要原因是: Al 原子掺杂到 SiO₂ 的表面后, 树脂与纤维基底间距离增加, 导致两者间黏结性降低。如图 9b 所示, 经过 NaCl 溶液的腐蚀后, 环氧树脂在玄武岩纤维和玻璃纤维表面的质心高度分别升高至 11.86 Å 和 9.25 Å, 增长幅度分别为 32.8% 和 30.7%。说明水分子和腐蚀离子侵入到纤维与树脂界面并促进了两者的分离, 且对玄武岩纤维/树脂的影响更大。

2.4.2 环氧树脂与纤维基底界面处的结构分析

通过计算树脂与纤维基体中原子区域密度与平均密度之比可以得到径向分布函数(RDF), 并以此来反映吸附在纤维基底上的环氧树脂的局部结构变化, 其结果如图 10 所示。首先, 在图 10a 和图 10b 中的 2 Å 位置附近, 树脂的氧原子(O_e)与玄武岩/玻璃纤维基底的氢原子(H_s)的 RDF 均出现峰值, 小于氢键形成的距离阈值(<2.45 Å)^[27], 因此可以表明树脂与纤维之间存在氢键, 且短距离的空间相关性也证实了 O_e 与 H_s 之间存在强烈的氢键作用^[28]。在 NaCl 溶液中, 树脂的氧原子与玄武岩、玻璃纤维的氢原子之间的 RDF 值分别为 8.70 和 19.47; 树脂的氢原子(H_e)与玄武岩、玻璃纤维表面的氧原子(O_s)之间的 RDF 值分别为 2.26 和 2.80。由此表明, 其主要原因是 Al 原子取代部分 Si 原子后, 由于铝羟基提供的氧位点可以接受溶液中水分子的氢键, 导致纤维基底与环氧树脂的黏结性能减弱。

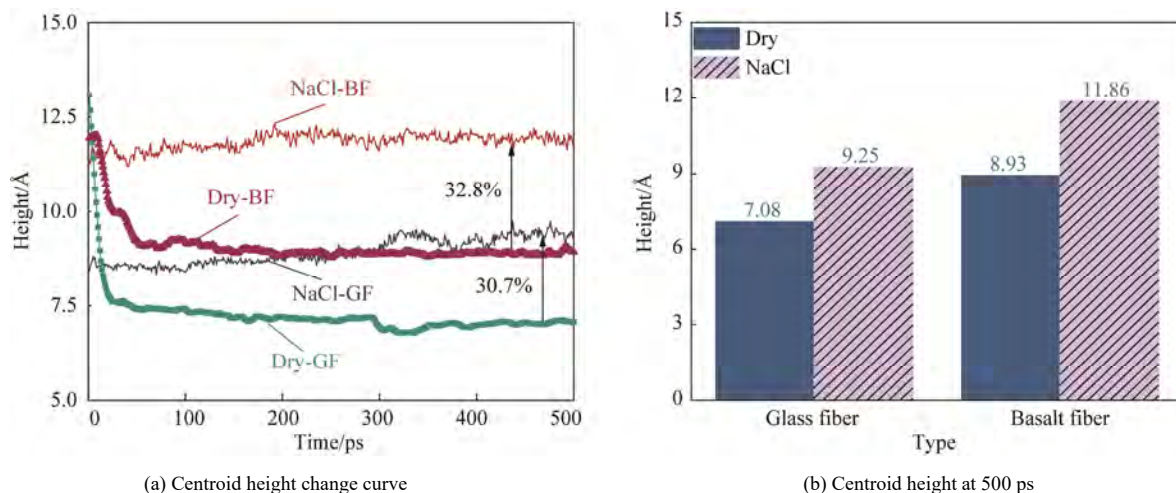
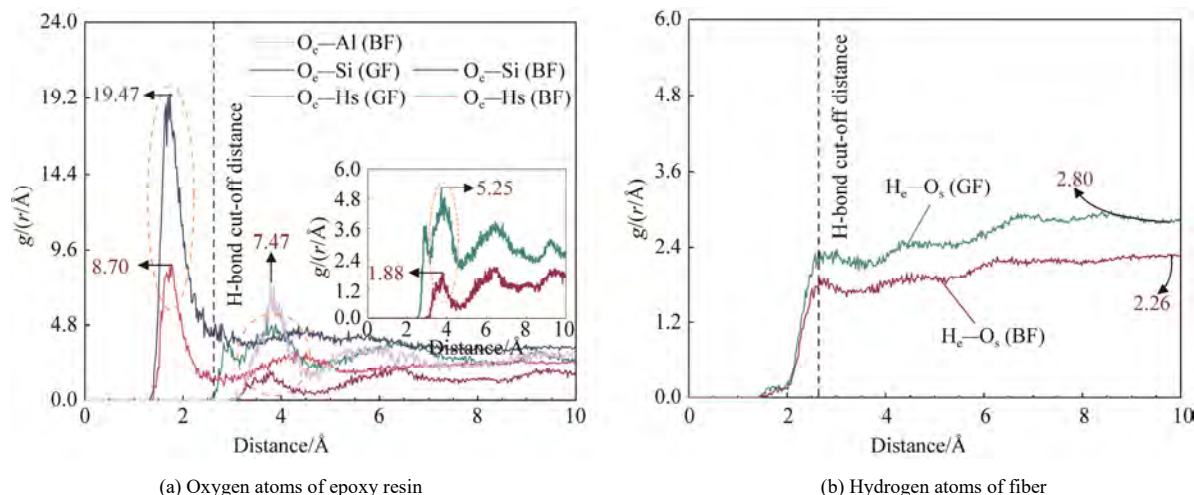


图9 环氧树脂的质心高度
Fig. 9 Centroid height of epoxy resin



O_e: Oxygen atom of epoxy; H_s: Hydrogen atom of fiber; O_s: Oxygen atom of fiber; H_e: Hydrogen atom of epoxy

图10 树脂与纤维基体原子的径向分布函数 $g(r)$
Fig. 10 Radial distribution function $g(r)$ of resin and atoms of fiber matrix

此外,通过式(2)可以计算树脂结构原子与纤维基底原子之间的配位数,进一步解释纤维与树脂黏结性能的劣化原因,其结果如表3所示。

$$N = \int_0^N dN = \int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

式中: $g(r)$ 为 RDF; N 为原子的数目; ρ 为原子密度 (mol^{-1}); r 为计算原子与中心原子之间的距离($\text{\AA}$)。

表3 树脂结构原子与纤维基底原子的配位数

Table 3 Coordination number of resin structure atoms and fiber matrix atoms

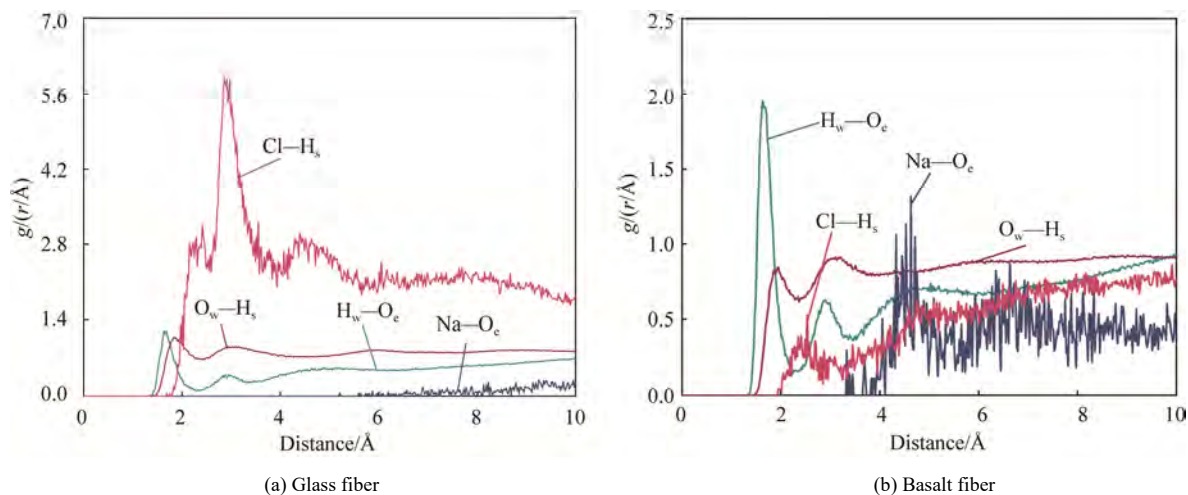
Fiber	Environment	Coordination number			
		O _e -H _s	O _e -Si	O _e -Al	H _e -O _s
Glass fiber	Dry	15.20	7.10		1.71
	NaCl	14.28	1.55		2.52
Basalt fiber	Dry	7.89	3.04	5.17	1.21
	NaCl	4.98	1.38	4.92	1.68

由表3可知,在腐蚀溶液中2种纤维各原子的配位数均有所降低。在最有效原子对反应距离之内,玄武岩纤维基底模型中 O_e-H_s、O_e-Si 和 H_e-O_s 的配位数均小于它们在玻璃纤维基底模型中的配位数,且两者在界面黏结中占主导地位的 O_e-H_s 作用原子的配位数相差3倍,进一步证实了 Cl⁻ 对玄武岩纤维与树脂黏结性能的侵蚀是最严重的。

2.4.3 溶液离子对界面作用原子对的影响 当 NaCl 以阴阳离子形式存在于溶液中时,侵蚀性离子会随水分子渗透到复合材料界面,从而降低其界面黏结性能。因此,分析了 Na⁺、Cl⁻ 以及水分子中的 H (H_w) 和 O (O_w) 对树脂与纤维基底界面主要作用原子对(O_e 和 H_s)之间的径向分布函数,其结果如图11所示。NaCl 溶液离子(H、O、Cl 和 Na)与树脂氧原子和纤维表面氢原子之间的反应距离均在 1.5~3.0 $\text{\AA}$ 之间。在 NaCl 溶液中,2种纤维的主要差异表现在

氯离子与纤维界面 H 原子间的 RDF 峰值和水分子中的 H 与树脂中的 O 原子间的 RDF 峰值。一方面, 氯离子与玻璃纤维界面 H 原子间的 RDF 值大于玄武岩纤维基底, 说明两者具有较强的相关性, 氯离

子会在玻璃纤维表面聚集。另外, 水分子中的 H 与玄武岩纤维表面树脂中 O 原子的 RDF 峰值大于玻璃纤维基底, 说明水分子容易侵入玄武岩纤维表面的树脂中与其 O 原子成键, 进而降低黏结性能。



O_w: Oxygen atom of water molecule, H_w: Hydrogen atom of water molecule.

图 11 溶液离子与界面原子对的径向分布函数

Fig. 11 Radial distribution function of solution ions and interfacial atom pairs

2.4.4 相互作用能和溶液离子运动特性分析
环氧树脂与纤维之间的相互作用能可以很好的反应两者之间的黏结性能演化过程, 通过公式(3)计算了当前相互作用能与初始相互作用能之差, 结果如图 12a 所示。模拟 500 ps 后, 树脂与 2 种纤维界面的相互作用能均降低。在 NaCl 溶液中, 树脂与玻璃纤维之间的相互作用能从 11 061.78 kJ/mol 降到 3 712.17 kJ/mol, 而树脂与玄武岩纤维之间的相互作用能从 6 148.51 kJ/mol 降到 1 032.32 kJ/mol,

2 种纤维/树脂的降低幅度分别为 66.44%和 83.21%。说明氯盐溶液可以通过降低纤维与树脂间的相互作用能, 进而导致纤维与树脂之间界面黏结性能出现劣化, 并且玄武岩纤维与树脂的黏结性能在氯盐溶液中劣化更严重。

$$\Delta E_{\text{fiber-resin}} = E_{\text{total}} - E_{\text{resin}} - E_{\text{fiber}} \quad (3)$$

式中: E_{total} 、 E_{resin} 和 E_{fiber} 分别代表树脂与纤维基底混合态总能量(kJ/mol)、树脂的能量(kJ/mol)和纤维基底的能量(kJ/mol)。

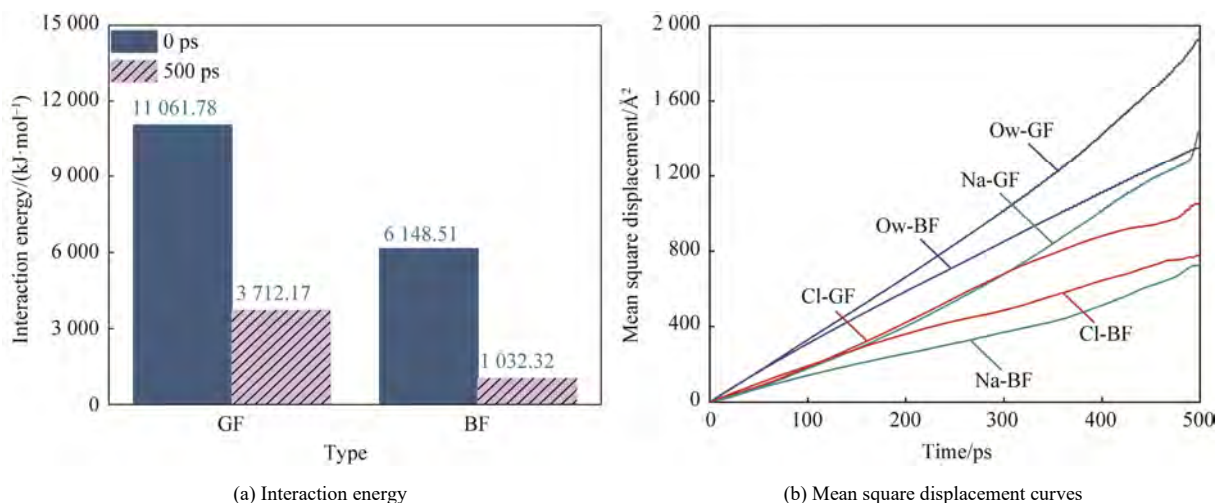


图 12 相互作用能和溶液离子运动特性

Fig. 12 Interaction energy and motion properties of solution ions

为更直观地了解溶液离子的扩散对界面黏结性能的影响, 计算了溶液离子的均方位移, 其结果如图 12b 所示。可以看出: 水分子的均方位移大于 Na^+ 和 Cl^- ; 各溶液离子在玻璃纤维/树脂中的扩散速度均大于玄武岩纤维/树脂。出现这种现象的原因为: 1) 水分子在复合材料界面的扩散更不受限制, 且腐蚀离子迁移主要由水分子驱动, 其扩散速率与水分子成正比。2) 结合 2.4.3 节中水分子与氢键作用原子对之间的径向分布函数分析, 水分子对玄武岩纤维/树脂模型界面的腐蚀作用较强, 界面原子吸引更多的水分子聚集在界面处, 因此水分子在玄武岩纤维/树脂中的扩散速率变小。3) 腐蚀离子由于会与界面上的原子发生相互作用导致扩散速率变慢, 说明腐蚀离子与玻璃纤维/树脂间的相互作用较弱, 其扩散更不受限。

3 结论

1) 玄武岩/玻璃纤维/树脂复合材料经过氯盐溶液 28 d 的腐蚀, 其界面黏结性能退化严重, 最大脱黏力的退化幅度分别为 73.9% 和 71.8%。基于 DIC 监测获得的全场应变得到玄武岩/玻璃纤维与树脂间的黏结强度分别降低了 84.4% 和 84.6%, 且拉拔过程的破坏模式以基体开裂和纤维拔出为主。

2) 玻璃纤维与环氧树脂间的黏结性能优于玄武岩纤维, 纤维/树脂间的黏结性能取决于纤维种类, 而氯盐溶液导致复合材料的黏结性能退化的主要方式为影响树脂基体的性能。

3) 通过分子动力学模拟揭示了树脂与纤维基底的黏结退化机理, 两者主要通过形成氢键实现强黏结, 而腐蚀溶液中的水分子会与纤维表面相互作用形成分子间作用力使水分子在纤维表面凝聚并破坏氢键。另外, 腐蚀离子与基底界面原子的相互作用使原有氢键原子对数量减少, 加速了纤维与树脂的脱黏。

4) 单纤维/树脂复合材料黏结性能在氯盐环境中的显著劣化对 FRP 筋的长期服役有重要影响, 但 FRP 筋-混凝土结构的整体失效是 1 个由表及里的过程, 且最终是由内部的大多数纤维/树脂劣化累积决定; 延缓腐蚀离子对 FRP 筋的渗透与劣化可有效延长其服役寿命, 保障其在氯盐环境下长寿命服役。

参考文献:

[1] JIN Z, LI S, SONG H, et al. Experimental and simulative study of bonding properties on fiber/epoxy interfaces by digital image correlation (DIC) technique and molecular dynamics[J]. *Cem Concr*

Compos, 2022, 131: 104569.

- [2] BAZLI M, ZHAO X, BAI Y, et al. Bond-slip behaviour between FRP tubes and seawater sea sand concrete[J]. *Eng Struct*, 2019, 197: 109421.
- [3] KHANFOUR M, REFAI A. Effect of freeze-thaw cycles on concrete reinforced with basalt-fiber reinforced polymers (BFRP) bars[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 145: 135–146.
- [4] LEE J, KIM T, KIM T, et al. Interfacial bond strength of glass fiber reinforced polymer bars in high-strength concrete[J]. *Compos B Eng*, 2007, 39(2): 258–270.
- [5] HE W, WANG X, DING L, et al. Experimental study on bond behavior of interface between fiber-reinforced polymer grids and concrete substrate[J]. *Compos Struct*, 2021, 257: 113164.
- [6] ROLLAND A, QUIERTANT M, KHADOUR A, et al. Experimental investigations on the bond behavior between concrete and FRP reinforcing bars[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 173: 136–148.
- [7] MUKHTAR F, PEIRIS A. FRP-concrete bond performance under accelerated hygrothermal conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 270: 121403.
- [8] SILVA M, BISCAIA H, MARREIROS R. Bond-slip on CFRP/GFRP-to-concrete joints subjected to moisture, salt fog and temperature cycles[J]. *Compos B Eng*, 2013, 55: 374–385.
- [9] OSKOEI A, BAZLI M, ASHRAFI H, et al. Flexural and web crippling properties of GFRP pultruded profiles subjected to wetting and drying cycles in different sea water conditions[J]. *Polym Test*, 2018, 69: 417–430.
- [10] EMPARANZA A, KAMPMANN R, CASO F, et al. Durability assessment of GFRP rebars in marine environments[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 329: 127028.
- [11] WANG Y, GUO X, SHU S, et al. Effect of salt solution wet-dry cycling on the bond behavior of FRP-concrete interface[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 254: 119317.
- [12] ZHOU J, CHEN X, CHEN S. Durability and service life prediction of GFRP bars embedded in concrete under acid environment[J]. *Nucl Eng Des*, 2011, 241(10): 4095–4102.
- [13] DAVALOS J, CHEN Y, RAY I. Effect of FRP bar degradation on interface bond with high strength concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2008, 30(8): 722–730.
- [14] ALTALMAS A, REFAI A, ABED F. Bond degradation of basalt fiber-reinforced polymer (BFRP) bars exposed to accelerated aging conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 81: 162–171.
- [15] 王登霞, 孙岩, 谢可勇, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料模拟海洋环境长期老化及失效行为[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1353–1362.
- WANG Dengxia, SUN Yan, XIE Keyong, et al. *Acta Mater Compos Sin (in Chinese)*, 2022, 39(3): 1353–1362.
- [16] LI M, LIU H, GU Y, et al. Effects of carbon fiber surface characteristics on interfacial bonding of epoxy resin composite subjected to hygrothermal treatments[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 288: 666–672.
- [17] DAI Z, SHI F, ZHANG B, et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(15): 6980–6985.
- [18] ZHENG H, SONG G, ZHANG W, et al. Enhancing the interfacial strength of carbon fiber/epoxy composites by introducing “rigid-flexible” structure onto carbon fiber surface via π - π

- interaction[J]. *Surf Interfaces*, 2022, 30: 101899.
- [19] JIAO W, ZHENG T, LIU W, et al. Molecular dynamics simulations of the effect of sizing agent on the interface property in carbon fiber reinforced vinyl ester resin composite[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 479: 1192–1199.
- [20] XIE J, CHEN K, YAN M, et al. Effect of temperature and water penetration on the interfacial bond between epoxy resin and glass fiber: A molecular dynamics study[J]. *J Mol Liq*, 2022, 350: 118424.
- [21] JIANG F, YANG Q, WANG Y, et al. Insights on the adhesive properties and debonding mechanism of CFRP/concrete interface under sulfate environment: From experiments to molecular dynamics[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 269: 121247.
- [22] 宋华苗, 金祖权, 王攀, 等. 水环境下掺铝硅质基体树脂粘结界面性能演变的分子动力学模拟与验证[J]. *土木与环境工程学报*, 2021, 43(5): 123–131.
- SONG Huamiao, JIN Zuquan, WANG Pan, et al. *J Civ Environ Eng* (in Chinese), 2021, 43(5): 123–131.
- [23] 杨清瑞, 金祖权, 王攀, 等. 温度影响 epoxy/C-S-H 界面粘结性能的分子动力学模拟[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(10): 1086–1091.
- YANG Qingrui, JIN Zuquan, WANG Pan, et al. *J Build Mater* (in Chinese), 2022, 25(10): 1086–1091.
- [24] 宋华苗. 盐溶液环境中无机纤维-环氧树脂界面粘结力试验与分子动力学模拟[D]. 青岛理工大学, 2021.
- SONG Huamiao. Experimental investigation and molecular dynamic simulation of interfacial adhesion between inorganic fiber-epoxy resin in salt solution (in Chinese, dissertation). Qingdao: Qingdao University of Technology, 2021.
- [25] HOU D, YANG Q, WANG P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 146: 106489.
- [26] ZHANG J, LI W, WANG Y, et al. Molecular insight into nanoscale water films dewetting on modified silica surfaces[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(1): 451–458.