

玻璃纤维增强水泥国内外研究概况综述

蔡植仁

(土木工程系)

一、玻璃纤维增强水泥(简称 GRC)的发展概况

我国玻璃纤维增强水泥在三十年代就有试验,但大规模试用始于 1958 年。当时我国对玻纤的抗碱性缺乏认识,虽然大量试验,但因纤维被侵蚀,造成短期内强度丧失,因而不得不停止使用^[1]。六十年代中期,由于石棉供应紧张,有些人又开始抗碱纤维的试验研究工作。六十年代末,英国首先研制出 CEM—FiL 纤维,在世界上掀起了 GRC 的新热潮。随着 CEM—FiL 的出现,我国先后由南京玻纤院和北京建材院试制成功了抗碱连续纤维、定长纤维,及其水泥制品。1979 年建材研究院又试制成功低碱水泥^[4]。由抗碱玻纤和低碱水泥复合,制成的部分制品,开始应用在新型建筑上^[12]。

苏联是世界上研究 GRC 较早的国家,1941 年开始生产玻纤矾土水泥;1950 年就考虑用玻璃纤维增强普通水泥和混凝土,然而未能解决玻纤在水泥中的耐久性^[4]。到 1957 年,许多苏联学者发表了关于“在混凝土及水泥中用玻纤增强制品作结构材料”的文章。

1962 年美国 S. Goldgejn 以玻玻璃纤维增强灰浆,以琴钢丝或尼龙纤维增强水泥净浆的研究报告的以及 K. L. Bieyn Kalick 等对玻璃纤维的有关研究,是他们最早的一批研究报告。

六十年代前期,英国 Biryu Rovich 等人对 GRC 这个设想进行了系统的探索。1968 年 Majumdar 博士从实用观点出发,发表了最初的研究报告。1968 年至 1973 年的五年间的皮尔金顿公司中途参加了 GRC 的研制。其主要内容包括:具有高耐碱性並有可能进行工业化生产的耐碱玻纤组分的深入探讨;耐碱玻纤的生产方法;玻纤水泥复合成型工艺的研究;复合材料的耐久性及各种物性的测定。

七十年代初,英国宣布增强普通波特兰水泥用的耐碱玻纤 CEM—FiL 研制成功^[5],引起世界各国的重视,促成国际上研究 GRC 的重新活跃。

此后,日本、美国等国也相继在原料、添加剂,表面被复处理剂以及它同水泥的掺合工艺等方面进行了大量的研究工作,取得了一定进展,有些也进入了实用阶段。

现在耐碱玻纤及 GRC 制品的专利仍为皮尔金顿兄弟公司所享有,並已有 200 家公司的玻璃厂获准生产 GRC。1974 年日本旭玻璃公司开始引进耐碱玻纤及 GRC 制品的制造技术^[2]。日本玻璃板公司、小野田水公司也引进了 GRC 制造技术,並获准从中进行各种技术的转让及产品出售^[6]。美国主要玻璃厂商欧思斯—卡尔宁格公司(OCF),用自己研制的不同于皮尔金顿公司专利的 ZrO_2 系玻纤与水泥混合后,以“Bloc—Bona”商标出售。但最近该

公司也肯定了皮尔金顿公司“Cem—Eil”玻纤的优越性能而获得生产权利^[5]。日本除了引进以外,许多公司还根据本身的技术条件积极开展耐碱玻纤的研制。在五年内就公开或公布了大约50个包括“Cem—Fil”专利在内的耐碱玻纤组分^[6]。

1975年在伦敦举行的、有36个国家参加的纤维增强水泥砂浆和混凝土的国际性会议[RILEM],引起了世界各国对纤维增强水泥的重视^[3]。

美国于1977年前就发表了《使用玻纤混凝土预制板的设计规范》和“今后研究方向”的报告。

尽管如此,Cem—Fil纤维在建筑上的使用刚开始,1978年世界上也只生产3000吨^[12]。用这种耐碱纤维做成的GRC构件,一般只用在非承重构件上。我国建材研究院研制的耐碱玻纤与低碱水泥复合的GRC制品,据云经快速试验证明,其耐久性已超过了目前英国的水平。因此,GRC制品在承重构件上的应用已为期不远。

二、玻璃纤维耐腐蚀机理及防蚀途径的研究

(一)玻璃纤维耐蚀机理的研究概况

正确地提出玻纤受水泥侵蚀的机理,对于采取有效的防蚀措施有重要意义。机理研究与防蚀措施是密切相关的。

迄今为止,国内外在玻纤受水泥侵蚀的机理问题上,有二种观点。

化学侵蚀说:五十年代后期发现硅酸盐系统的水泥对中碱或无碱玻纤的严重侵蚀后,国内外均有人提出此观点。主要认为水泥水化生成的液相中的 $(OH)^-$ 对玻璃网络中的硅进行“亲核性的侵蚀”,致使硅氧键断开并生成低碱型的水化硅酸钙,由于这是不可逆的反应,可使玻璃结构破坏,纤维最终丧失强度^[8]。

力学破坏说:六十年代后期苏联乌尔也夫、米哈依洛夫开始提出此学说。主要认为水泥水化产生的结晶体(如氢氧化钙、水化硅酸钙等)沉积于玻纤表面的微裂缝中,结晶集合体的尺寸随时间而增大,在微裂缝尖端产生结晶压力,使裂缝迅速扩展,并导致玻璃纤维抗拉强度的下降^[8]。

苏联基辅综合工业大学的K. L. Unio kotz,在六十年代时持化学侵蚀说,到七十年代中期转向力学破坏说^[8]。他认为玻纤在水泥基体中的破坏其主要原因不是水泥石中发展着的各个过程里的化学作用,而是力学作用。这些过程包括温、湿度变化引起的线变形和体积变形、水泥结晶水化物的胀裂作用,使玻纤表面产生横向裂缝,从而降低了复合材料强度。

我国建材研究院薛君环在研究玻璃纤维在水泥中的侵蚀机理时,也认为主要是化学侵蚀,但他提出由于侵蚀介质对玻璃纤维的不均匀侵蚀,在侵蚀严重的地方引起了应力集中,最后导致丧失强度^[17]。

英国的学者主要倾向于“化学侵蚀说”,对“力学破坏说”的观点不明朗。1975年英国贾拉斯等人通过对玻纤水泥显微结构的研究,认为水泥水化物的结体会对玻纤产生“表面腐蚀”,从而导致纤维抗拉强度的下降,这主要取决于纤维表面的缺陷的尺寸与数量^[8]。贾氏的这个观点比较接近于“力学破坏说”。英国BRE的马江尔在六十年代持化学侵蚀说,但近年来也承认力学破坏的存在^[9]。

英国在开展水泥基体中玻璃纤维破坏机理的研究方面晚于苏联,在七十年代里,英国的许多学者提出许多关于化学相互作用、微观结构和界面现象研究片断的论述,说明英国认识到玻纤破坏有化学和物理两方面因素,至少是放在同等的地位。但他们似乎更偏重于论证锆玻纤的优越性,也很强调制造过程造成的机械损伤。但在诸如晶体生长造成的破坏机理方面则尚探讨得不深^[9]。

美国多数人持“化学侵蚀说”,对“力学侵蚀说”观点不明确^[8]。

日本虽有人提到“力学破坏说”,但主要倾向于“化学侵蚀说”。日本最近还有人认为玻纤的分子配位与玻璃很不相同,由于硅氧键的分子构造发生变形,致使纤维的耐碱性下降。

(二)玻璃纤维抗腐蚀途径的研究

基于“化学侵蚀说的,认为防止玻纤在水泥石中受侵蚀的途径有三条:即采用水化时析出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 少或不析出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的低碱度水泥;改变玻璃纤维的化学组成;将玻璃纤维进行被复处理,隔离玻璃纤维与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的作用。

七十年代的英国宣布增强普通波特兰水泥的耐碱玻纤 Cem-Fil 研制成功,引起世界各国的重视,促成国际上研究玻纤水泥的重新活跃。Cem-Fil 耐碱玻纤的抗碱性诚然要比 E 玻纤高得多。但根据英国建研院公布的结果,从储于水中三年的玻纤水泥板中抽出的 Cem-Fil,其强度下降到原强度的一半以下^[7];复合材料的性能虽然在干燥环境中基本保持不变,但在潮湿和自然风化条件下存放五年后,抗弯、抗拉和抗冲击强度都下降了,此种复合材料的实际用途多数仍停留在非承重方面。由此可见,Cem-Fil 并未能从根本上解决玻纤在水泥基体中的破坏问题,只不过是这一过程推迟而已^[9]。

我国建材研究院水泥研究所在 1978 年研制成功低碱水泥,经快速试验证明,对中碱玻璃纤维也仍然有侵蚀,但比硅酸盐水泥的侵蚀能力要弱。玻璃纤维强度保留率降到 50%,硅酸盐水泥要 6.5 天,低碱水泥则要 54 至 72 天。据推算所配制低碱度水泥比硅酸盐水泥对玻纤的侵蚀能力要小 20 倍^[14]。

低碱水泥浆液对中碱玻纤有侵蚀,其结果与蒸馏水相差不多。50℃ 加速试验一年以后,二者强力保留率都在 30% 以上。由此可见,玻璃纤维在水泥基体中不单纯受到化学侵蚀^[14]。

使用低碱水泥和耐碱玻纤复合的制品,其使用年限是相当可观的。

基于“力学破坏说”,认为改变玻纤的化学组成或降低水泥水化物的碱度均无济于事,只有用树脂层来复盖玻纤的外表面,才可防止玻纤水泥的强度下降。但被复时产生气泡,纤维机械损伤,复合缺乏亲水性,不耐久,且成本高,都给被复措施带来影响。

使玻纤表面形成被复层可以采取各种各样的方法,被复层实际上是一个广义的概念,它可以是有机的也可以是无机的或是有机与无机组合的;它可以通过物理方法涂于玻纤表面上,也可以通过化学方法使玻纤表面形成被复层,或者采取二者并用的方法^[10]。

含锆玻纤(通称“抗碱玻纤”)的抗碱机理,虽然是基于“化学侵蚀”学说研制的,目前一般都认为是在水泥液相作用下,自动形成氢氧化锆胶质膜层包裹纤维的外表面,此种膜层在 PH = 8~13 的碱液中是稳定的^[10]。

根据力学破坏的观点,在玻纤表面形成被复层,即可防止玻纤强度下降。但是根据化学侵蚀与力学侵蚀并存的观点,若被复层上存在着微孔或发生微细裂缝,则水泥液相中之 Ca^{2+} ,

(OH)⁻仍可透过这些微细裂缝或微孔对玻纤进行化学侵蚀。

英、美、日等国公布的研究资料表明,含锆玻纤与硅酸盐水泥的复合物,处于干燥环境(空气相对湿度不大于50%)中,纤维的强度没有下降,复合物本身的抗弯与抗冲击强度也无较大的变化。但此种复合物处于潮湿的环境中,特别是长期处于水中,纤维的强度就会大幅度地下降,复合物的抗弯与抗冲击强度也相应地明显下降。

因此,为了对付包括化学侵蚀和力学破坏等各种对玻纤的破坏因素,目前较多人认为应该采取多种措施。除研制抗碱纤维外,应研制低碱水泥或者在硅酸盐水泥中,掺加足量活性混合物,以吸收水泥液相中的Ca⁺和(OH)⁻。例如使用40%粉煤灰和60%硅酸盐水泥组成的混合水泥,取得了较好的效果。

对于树脂被复的普通玻纤,为防止水泥对被复层上的微细孔的侵蚀,可在树脂被复层上粘以活性的粉料,藉以吸收水泥液相中的Ca(OH)₂,并堵塞被复层上的针孔。

当然,用经树脂被复的普通玻纤再与低碱水泥复合,可获得更好的效果。

进一步深入研究玻纤受水泥水化物侵蚀的机理,玻纤水泥复合材料的长期耐久性必将获得圆满的解决。

(三)我国玻纤耐碱侵蚀途径研究近况

南京玻璃纤维工业研究设计院在1972年开始从事玄武岩连续纤维的研制,经试验证明其耐碱性比普通玻璃纤维好。最近又公布了耐碱矿棉的研制报告。

建筑材料科学研究院最近研制成功含锆耐碱玻纤,1979年又研制成功低碱水泥,并研制其水泥制品。

四川、武汉、大连建材研究所也正在研制不同成分的耐碱玻璃纤维,其耐碱性能都有不同程度的提高。

山东水泥制品研究所采用锌盐—氯偏乳液被复中碱玻纤,获得比较好的抗碱效果^[13]。

厦门设计院采用聚氯乙烯被复玻纤,并制作承重构件,进行了大胆的尝试,取得长期试验结果^[16]。

三、玻璃纤维增强水泥制品的性能及应用

(一)GRC制品的性能 影响GRC制品性能的因素是十分复杂的,GRC的性能目前还处于在试验阶段,尤其是其耐久性问题还有待实践来验证。现将GRC的特点简单归纳如下^[6]。

- (1)防火、耐火;
- (2)强度高:抗弯强度 $320 \pm 50 \text{ kg/cm}^2$;
- (3)耐冲击性好:冲击强度 $15 \pm 2 \text{ kg/cm}^2$;
- (4)设计上比较自由:例如促进了以往予应力混凝土似乎难以实现的自由设计。

(二)GRC制品的应用分类^[6] GRC制品尚处于一面生产一面继续研究的阶段,由于它具有许多优点,其应用范围将不断开辟。

1、建筑构件

(1)外部装饰材料:间墙板、外墙板、层面板、过梁及外部装饰浮雕。

(2)内部装饰材料:内墙、地板、顶蓬(天花板)、浮雕。

(3)模型;模板。

(4)其他:窗、管道等。

(2)土木构件

(1)模型:模板。

(2)管:下水管、电缆管。

(3)道路用:隔音壁、道路标志、加筋铺路材、管道、边沟、隧道内衬材。

3、航海、渔业构件

(1)船舶用外壳、船坞、浮桥、渔礁,

4、农业、畜产业构件

水槽、谷仓、苗圃、栅栏等。

四、玻璃纤维增强水泥发展的展望

玻璃纤维增强水泥的研制已经有五十多年历史,它是一种新型复合材料,具有轻质、高强和便宜等特点,在建筑工业中,其应用日益增长,经常用来代替一般传统性材料,已经引起世界各国的普遍重视。

为了促进 GRC 制品有更大的发展,目前还存在一些急需研究的主要问题是:①进一步提高玻纤的耐碱性;②玻纤增强机理的更正确阐明及玻纤增强的使用方法;③GRC 制品生产技术的深入探讨等。

我国在 1958 年开创了 GRC 的大规模研制,到六十年代却转而仿制 Cem-Fil。七十年代对 GRC 的研制又重视起来,但进展不大。我们的路子应该怎么走?我们认为应该从“仿”中“知其所以然”,在机理研究上下功夫,才能有所突破。1979 年 11 月建材部在南京主持召开了“玻璃纤维耐碱机理学术讨论会”,为今后的 GRC 的大发展作出了一个良好开端。

所幸的是,为促进我国 GRC 研究,形成我国 GRC 研究体系,在会议上提出筹备成立 GRC 研究会。

下面对今后 GRC 的发展提几点意见:

1、重视机理研究 玻璃纤维的侵蚀机理,是一个很复杂的问题是要深入研究,需要用系统学方法,利用近代实验手段,组织多种学科攻关、才能取得实质性进展。

从化学的角度来研究,应从晶态和玻璃态的化学性能对比着手,对阻蚀膜层的生成和结构进行实测,从而弄清化学侵蚀的机理。

从物理的角度来研究,主要是用力学的方法,建立玻璃纤维的强度理论。例如对复合的纤维水泥进行动态负荷试验,搞清楚应力所起的作用,进而弄清楚力学侵蚀的机理。

2、GRC 的研究途径

(1)从阻膜层的角度出发。目前一般采取以下几个方法:

(a)提高玻璃纤维的抗碱性能;

(b)研制低碱水泥或外掺法来降低水泥的碱度;

(c)对玻纤进行表面被复处理。

(2)重视微晶玻璃纤维的研制:结晶态和相同组成的玻璃态来比较,结晶态的耐碱性比

玻璃态高10~100倍。在70年代初发展起来的微晶玻璃纤维,据报到其弹性模量高达 $1.0 \sim 1.5 \times 10^6 \text{kg/cm}^2$,比无碱玻纤高40~100%^[11]。由此看来用微晶玻纤来增强水泥是有希望的。问题在于如何改变工艺条件,避免在升温过程中纤维强度大幅度下降。也就是寻找新的合理的晶化工艺。

3. 机理研究和 GRC 研制的协调 机理研究属于基础理论研究,但其实践目的性较强,所以在探索机理过程中,可以同时提出新方法、新材料、新工艺。而新途径一提出来,研制就要紧紧跟上,同时在研制中发现问题反过来验证机理。工艺的创新和理论上关于破坏机理的揭示,它会使玻纤在水泥介质中的破坏无法控制的现状得到改善,实现制造具有长期耐久性复合材料的愿望。

热切期望 GRC 得到进一步的发展。

参 考 文 献

- [1] Banturg Buidings Bancem, 6 Premixed glass Fibre rein Fo5 rced Cement (译文), Precast Concrete, 5(1975), 251.
- [2] Deuelopments in hibve composites (译文), Precast concvete, 10(1975).
- [3] The commerciol praspects for fibie concrete (译文), Precast concrete, 10(1975) 521.
- [4] A. J. Majumder, A. G. Tauentire, glass fiber reinforced. cement. base materiasl (译文)(1973).
- [5] Glass Fibre—reinforced cernent (译文), The Glass Industry, 6(1977).
- [6] 岸谷孝一, がラス纤维补强セメント/GRC, セメントインワリート, 7(1978).
- [7] 建材部南京玻璃纤维研究设计院技术情报室, 玻璃纤维增强水泥, 情报资料译文汇编, (1979).
- [8] 沈荣熹、由永璽、张翠琴、陆宝林, 玻璃纤维受水泥水化物侵蚀的机理及其防蚀措施的探讨(提纲), 10(1979).
- [9] 闻凡、张立渭、唐文森, 玻纤在水泥介质中的破坏机理及其防护方法——国外研究综述, 10(1979).
- [10] 葛敦世, 水泥基材对玻璃纤维侵蚀机理讨论, 10(1979).
- [11] 陈汉仪, 微晶玻璃纤维概况、特性和应用简介, (1979).
- [12] 田述, 用系统学方法探讨抗碱纤维的侵蚀机理(1979).
- [13] 建材部山东水泥制品研究所, 锌盐——氢偏乳液被复的中碱玻璃纤纱耐水泥侵蚀功效的探讨(提纲), (1979).
- [14] 建材研究院水泥所物化室等, 用于玻璃纤维增强的低碱度水泥的研究, (1979).
- [15] 山东水泥制品研究所、上海耀华玻璃厂等, 被复玻璃纤维网增强的短石棉水泥瓦、板的研究, (1976).
- [16] 厦门市建筑设计院, 玻纤砖实心板及多孔板试验总结, (1979).
- [17] 薛君珩、王赞、閻家駱, 玻璃纤维在水泥中侵蚀机理与防止侵蚀的途径, 水泥学术会议论文集, (1961).
- [18] 苏州水泥制品研究所, 玄武岩纤维在饱和氢氧化钙溶液及水泥水化液中的侵蚀试验, 钢丝网水泥与水泥船(专刊), (1974).