

石棉水泥制品的生产与应用

杨春荣 主编

中国建材工业出版社

前 言

《石棉水泥制品的生产与应用》系在 1985 年国家建筑材料工业局组织审定的纤维水泥制品工业技术培训教材《纤维增强水泥制品》的基础上,根据目前行业的发展和广大读者的要求,经国家建筑材料工业局批示,增加近年来国内外先进科学技术成果,进一步充实、完善之后成书。

该书分纤维水泥制品的基本原料、纤维与水泥基体的复合作用、石棉水泥制品原料的配制、石棉水泥制品的生产、质量控制和质量检验、设备管理、纤维水泥制品的施工应用七章。每章配有设备示意图和复习题。

《石棉水泥制品生产与应用》一书,根据国家建筑材料工业局〈93〉材人才便字第 016 号文批示由沈阳新型建筑总厂副厂长、总工程师杨春荣高级工程师为主编。国家建筑材料工业局苏州混凝土水泥制品研究院副总工程师叶启汉(教授级高级工程师)为主审。杨春荣编写第一、四、六、七章;国家建筑材料工业局中国建筑材料科学研究院总工程师沈荣熹博士(教授级高级工程师)编写第二章;国家建筑材料工业局武汉建筑材料工业设计研究院总工程师徐燮中(教授级高级工程师)编写第一章其中流浆工艺、第四章其中液压机;辽宁省建筑材料研究所提军科工程师编写第三、五章。

参加本书协助工作的有赵明、王大辉、钱峰、周云来等同志。

囿于水平,难免有疏漏和不妥之处。故热切希望广大读者给予批评指正。

承蒙一些企事业和同仁提供大量生产、应用和科研、设计成果资料,谨在此一并致谢。

编者



目 录

第一章 纤维水泥制品的基本原料	
第一节 石棉纤维	(1)
第二节 其它纤维	(9)
第三节 水泥	(16)
第四节 外加剂	(29)
第五节 水和颜料	(29)
第二章 纤维与水泥基体的复合作用	
第一节 纤维对水泥基体的增强	(32)
第二节 增强水泥基体用的纤维	(33)
第三节 纤维增强水泥复合材料的破坏模式	(34)
第四节 混合定律的应用	(36)
第五节 影响纤维对水泥基体增强效果的主要因素	(38)
第三章 石棉水泥制品原料的配制	
第一节 配料原则和依据	(42)
第二节 配料方案的设计	(43)
第三节 配料方案实例	(43)
第四章 石棉水泥制品的生产	
第一节 石棉水泥制品生产工艺概述	(50)
第二节 石棉的加工处理设备	(54)
第三节 石棉的松解	(63)
第四节 料浆制备	(71)
第五节 石棉水泥料浆的成型	(78)
第六节 石棉水泥波瓦的压波	(93)
第七节 辅助材料	(95)
第八节 生产设备	(99)
第九节 生产用水的循环使用	(110)
第十节 制品的养护	(113)
第五章 质量控制和质量检验	
第一节 原材料的质量控制	(117)
第二节 生产工艺过程控制	(118)
第三节 半成品和成品的质量控制	(119)
第六章 设备管理	
第一节 设备维护与定检	(132)
第二节 计划检修	(134)
第三节 设备润滑	(135)
第七章 纤维水泥制品的施工应用	

第一节 纤维水泥制品的保管和运输	(139)
第二节 纤维水泥制品的施工与安装	(141)

第一章 石棉水泥制品的基本原料

第一节 石棉纤维

一、总论

石棉是天然的纤维状硅酸盐矿物的总称,它具有一系列独特的物理、化学性能。人类发现石棉已有悠久的历史。2000年前我国古代的《列子》一书所记载的“火浣布”就是用石棉制成的。此后,我国汉、宋、元、明、清的有关书籍上都记载过石棉的特性及使用价值。在欧洲古代的罗马和希腊等国也曾用石棉织成布和捻成灯芯。古希腊人曾称石棉为“不会腐烂的石绒”。英文称为石棉为 Asbestos,是以希腊语转过来的,其意是“经久不变”

公元 1250 年意大利人马可·波罗在其所写的《东方闻见录》一书中记载了俄国西伯亚土人用石棉织布的事迹。俄国人于 1720 年在乌拉尔发现了石棉矿山。加拿大人于 1847 年在魁北克也发现了石棉矿山。

石棉纤维大规模用于工业,基本上是从本世纪开始的。自从 1900 年奥地利人路德维希·哈谢克(Ludwig Hatschek)发明且圆网抄取法制造石棉纤维水泥板后,揭开了人类建筑材料发展史上用纤维增强水泥的新篇章,使纤维水泥制品逐步发展到大规模工业化生产。石棉按其化学成分与结构基本上可分两大类;一类是温石棉,一类是角闪石棉。角闪石棉又可分为五种,即青石棉、铁石棉、透闪石石棉、直闪石石棉与阳起石石棉。工业上使用最多的是温石棉,其次是青石棉。温石棉的主要化学成分是水化硅酸镁(含水化硅酸钙和水化硅酸钠),其中镁离子被三价或二价的铁离子部分代替。它是一种晶体物质,与非晶体(玻璃体)的人造矿物纤维、玻璃纤维等有着本质的区别。

世界温石棉资源丰富,根据林柯尔等人的估算其储量在 3 亿吨以上。我国地质勘探所提供的温石棉储量为 5732 万吨,其中工业储量为 2620 万吨,仅次于加拿大和前苏联,居世界第三位。石棉矿分布于世界各地。主要产石棉的国家有:加拿大、前苏联、中国和南非等。世界温石棉绝大多数产自超基性岩型矿床中,温石棉产量占世界石棉总产量的 90%以上。白云岩型所占比例极少。角闪石石棉矿床,也很丰富。盛产于南非,澳大利亚等国,我国超基性岩型矿床生产的温石棉,分布在我国西南、西北地区。华北、东北地区白云岩型矿床分布较多,储量占温石棉总量的 8.5%。石棉矿按个数统计约有 35%是白云岩型矿床。我国石棉矿山分布情况如图 1-1 所示。

表 1-1 世界石棉年产量表

年 份	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1965	1970	1975	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
产量(万吨)	2	77	19	29	45	100	200	300	400	500	520	450	481	430	383	407	410	425

世界石棉的总产量基本上是逐年增加的。表 1-1 列出从 1900 年至 1985 年间世界石棉年

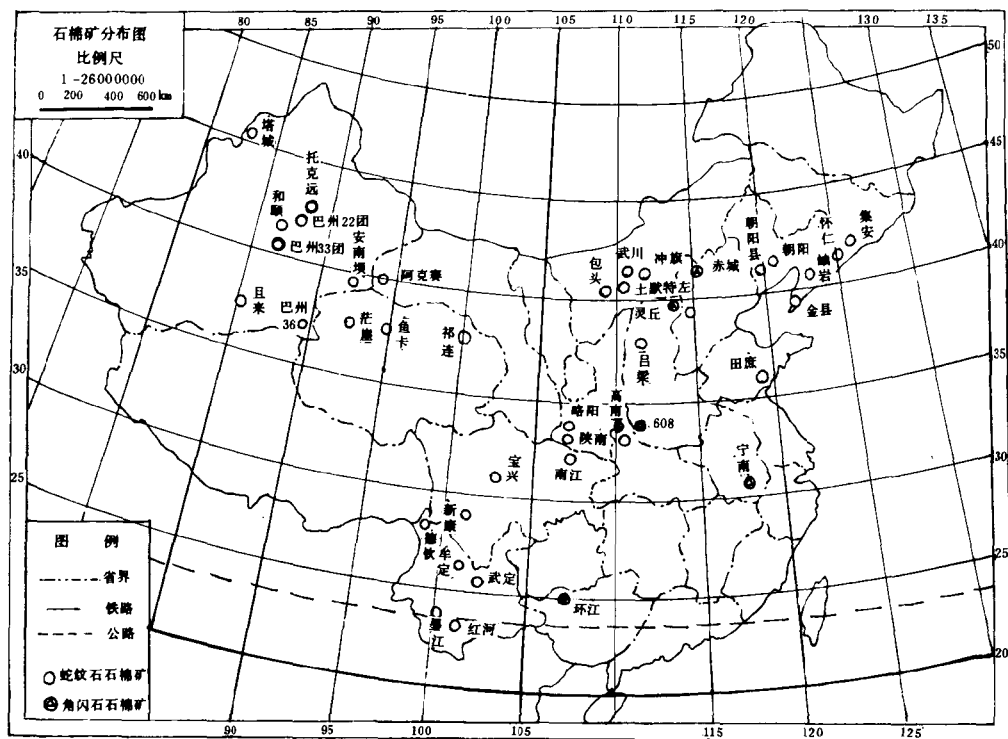


图 1-1 我国石棉矿分布图

产量。

石棉矿石的采掘有露天和地下之分,通常为露天采掘。长纤维的石棉块长度在 9.5mm 以上的可从矿石中直接手选,小块碎裂石棉要通过机选得以分离。机选石棉的方法是将石棉矿石充分破碎到一定程度,经振动筛与吸棉器使纤维与母岩粒子分离,重复多次并将纤维在分级中按纤维长度进行分级。石棉纤维的品位(石棉矿石纤维的平均含量)为 1~7%,一般为 3%。我国茫崖石棉矿的品位高达 5~7%。各种石棉的性能见表 1-2。

表 1-2 各种石棉的比较表

种 类	温石棉	青石棉	铁石棉	透闪石棉	直闪石棉	阳起石棉
成 份	MgO 的含水硅酸盐	Na ₂ O、FeO 含水硅酸盐	FeO、Fe ₂ O ₃ 、MgO 硅酸盐	CaO、MgO 硅酸盐	FeO、MgO 硅酸盐	CaO、Mg、Fe ₂ O ₃ 硅酸盐
结构分子式	Mg ₃ (OH) ₆ (Si ₄ O ₁₁) ₂ · H ₂ O	Na ₂ MgFe ₅ ⁺⁺ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	MgAlFe ₃ Fe ₃ ⁺⁺ Fe ⁺⁺⁺ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	(MgFe ⁺⁺) ₇ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	Ca(MgFe ⁺⁺) ₃ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂
颜 色	绿、灰、白、 粉红色	蓝色、绿色	灰白、茶色、黄色、 淡绿色	白、灰、黄色	灰白色、黄褐色	绿色
晶 形	单 斜	单 斜	单 斜	斜 方	单 斜	斜 方
长 度	短至长	短至长 (短为 7.5mm)	纤维较好 (5~27cm)	短至长	短	短至长

续表

种 类	温石棉	青石棉	铁石棉	透闪石棉	直闪石棉	阳起石棉
光 泽	丝 光	丝光至无光	玻璃状至似珍珠	丝 光	透明至无光	丝 光
比 重	2.3~2.5	3.2~3.3	3.14~3.43	2.9~3.2	2.85~3.10	3~3.2
折光率	1.50~1.550	1.700	1.640	1.610	1.610	1.630
硬度(莫氏)	3.0~4.0	5.5~6.0	5.5~6.0	5.5	5.5	6左右
挠曲性	好	较好至好	好	脆或有挠曲性	脆或有挠曲性	脆
结 构	软	硬或软	粗糙但有弹性	软至硬	硬至软	硬
抗拉强度	高 2.9~22.6MPa	高 6.4~22.1MPa	较好 1~6.2MPa	低 <0.6MPa	低 <0.3MPa	很低
过滤性	慢	快	快	中等	中等	中等
纺织性	很好	较好	较好	差但也较好	差	差
耐酸性	损失达 57%	很好 (损失 3~4%)	很好 (损失 11~13%)	好 (损失 4~5%)	好 (损失 2~3%)	相对不容 于盐酸中
耐碱性	很好	好	好	好	很好	较好
耐热性	好(高温下脆)	好(熔点低)	好(高温下脆)	较好至好	很好	—
熔点(℃)	1550	1200	1400	1320	1480	1390
能否用于 石棉水泥工业	可	可	可	可	有些可用, 有些不能用	太脆无使用价值

二、温石棉的化学成分与结构

温石棉是蛇纹石石棉的别称,是天然形成的纤维状的镁硅酸盐晶体。它的化学式为 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。理论上 MgO 占 43.46%; SiO_2 占 43.50%; H_2O 占 13.04%。实际上因产地、矿层不同,还含有少量的 Fe_2O_3 、 FeO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 等杂质,其化学成分如表 1-3 所列。

表 1-3 我国温石棉的化学成分

产地	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	结构水	吸附水
青海茫崖	38.88	38.63	1.31	3.17	0.05	1.27	13.40	1.32
四川石棉县	36.52	39.09	1.54	3.94	0.88	1.45	13.16	1.92
四川新康	38.85	41.62	1.14	1.92	0.45	0.52	10.89	1.86
辽宁金县	41.02	38.60	0.35	0.44	0.11	3.41	12.46	2.05
河北涞源	32.69	37.78	0.09	0.05	0.40	4.80	18.69	1.82
陕西大安	41.19	38.45	0.64	3.10	0.44	1.77	9.43	2.54

温石棉所含结构水,一种是以 OH^- 根形式存在;另一种是以结晶水形式存在。它的结构式可写成 $\text{Mg}_3(\text{OH})_6(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。通过 x 光射线的研究已经弄清了温石棉的结构,基本上是由

许多硅氧四面体组成的链。每一个硅氧四面体中有三个氧原子与邻近的硅氧四面体共用这个链是非常牢固的，因此石棉纤维具有很高的抗拉强度。在石棉纤维结构中镁原子与 OH 基团是沿着硅氧链表面分布的。它与硅氧链的连接要比硅氧四面体之间的连接弱得多，在比较小的作用力下，即可使之分裂。这就是温石棉具有良好松散性的原因。图 1-2 表示了温石棉中 Si—O 四面体层与 $Mg(OH)_2$ 层相连接的双层结构。

根据电子显微镜对温石棉进行研究的结果，证明单元纤维是空心的圆管。外径 200~300 Å ($1\text{Å}=10^{-8}\text{cm}$) 的单元纤维，其平均内径为 15~150 Å。由于温石棉在构造上具有上述特点，所以具有较高的吸附性能。

三、温石棉的物理与化学性能

1. 可松解性

石棉纤维是由粗细不等的纤维束所组成，可以沿着纤维束的解理面分成更细纤维束。它的松解程度一般采用体积沉降法测定。

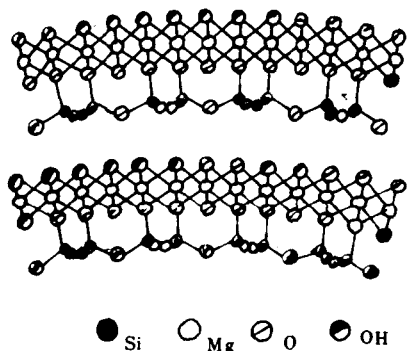


图 1-2 温石棉 Si—O 四面体层
与 $Mg(OH)_2$ 层的双层结构

2. 抗拉强度与弹性模量

温石棉具有较高的抗拉强度。未变形的石棉纤维束抗拉强度可达 1962MPa 经过松解纤维受损伤而抗拉强度就会下降。一般情况下石棉纤维经松解后抗拉强度为 392.4~784.8MPa。石棉纤维在拉力作用下，于弹性变形范围内纤维内产生的应力 δ 与应变 ϵ 的比值称为石棉的弹性模量，反应了石棉纤维抵抗外力的性能。公式为：

$$E = \frac{\delta}{\epsilon}$$

在纤维水泥复合材料中纤维(筋材)对水泥石的增强效果在很大程度上取决于筋材与水泥石弹性模

量之比，比值越大增强效果应越好。

水泥石的弹性模量为 15~20GPa；钢的弹性模量为 200~210GPa；温石棉的弹性模量为 150~170GPa，仅次于钢。因此石棉能显著提高水泥的抗拉强度。

3. 吸附性

温石棉对气体和液体均有很大吸附性。这主要是：①它有很大的力场强度(在结构中表面原子有不平衡的价键)；②它有巨大的内外表面积，其纤维在松解前比表面积 1500~6000cm²/g，构解后比表面积 9000~17000cm²/g，即单元石棉纤维是空心的圆管，石棉纤维束内存在很多微细裂缝。

4. 耐蚀性

温石棉具有很高的耐碱性。石棉与普通硅酸盐水泥(其液相是高碱性的 pH 值 12~13)复全后,其制品耐久性良好,使用寿命可达 40 余年。在大气中暴露五十余年的石棉水泥波瓦通过微观研究发现在石棉束的表面与解理面上受到了氢氧化钙的作用,但并不影响纤维的强度。温石棉与氢氧化钙在高温高压作用下,可加速反应并生成新的产物。例如在 400℃,200 个大气压下反应五天生成 $Mg(OH)_2$ 与 $CaMgSiO_4$ 新的产物。

5. 耐热性

温石棉加热至 400℃抗拉强度下降较小;超过 400℃时一降幅度较大;在 600℃左右放出结晶水;700℃以上时,则不能使用;约 800℃左右时,生成 $MgSiO_3$ 产物。

图 1-3 为温石棉的差热分析曲线。在 600℃附近的吸热反应峰主要是放出结晶水;在 800℃时,放热峰附近主要是生成新的产物。温石棉的熔点是 1500~1550℃。

6. 导热性

块状石棉有较高的导热性,其导热系数为 $0.34 \sim 0.41 W/m^2 \cdot K$ 。松解或紊乱纤维体的石棉其导热性与容量和纤维的松解程度(细度)有关。

四、温石棉的分级

1. 分级

手选的温石棉根据纤维长度分为特 1 级、特 2 级、手选 1 级、手选 2 级四个等级。

机选石棉根据纤维长度和主体纤维量分为 3、4、5、6 四个等级。每个等级根据比表面积,纤维长度分布和小于 0.075mm 级粉尘含量分为不同等级牌号。每个等级牌号的机选石棉按其质量指标分为优级品、一级品、全格品。

2. 技术要求

石棉产品的优级品、一级品,中不充许有木屑、纸片、麻绳、炸药、导火索等堆物。合格品中杂物的含量应符合表 1-6 规定。

石棉产品的吸附水不应大于 2.5%,如超过 2.5%,验收计量时扣除其超额水分。手选石棉质量指标应符合表 1-4 规定。机选石棉质量指标应符合表 1-5 规定。

3. 检验方法

手选石棉纤维长度和含砂量的规定:

从混全试样中缩取 2000g,分成重最为 500g 试样三个。将每个试样分别放在玻璃板上,用镊子夹出纤维,按表 1-4 规定,以精度为 0.5mm 的刻度尺测定纤维长度,分别称纤维重量。

平均纤维长度按下式计算：

$$\text{平均纤维长度} = \frac{L_1 \times a + L_2 \times b + L_3 \times c + L_4 \times d + L_5 \times e}{a + b + c + d + e}$$

式中 L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 为各级纤维长度(mm)；

a, b, c, d, e 为各级纤维含量(%)。

取三个试样纤维长度的平均值为试验结果,原样量减去纤维量为含砂量,以对其原样量的百分数表示。

表 1-4 手选石棉质量指标

等 级	平均纤维长度(mm)不小于	平均纤维含量(%)不小于	含砂量(%)不大于
特 1 级	100	70	2.0
特 2 级	60	70	2.5
手选 1 级	19	60	5.0
手选 2 级	9	60	10.0

表 1-5 手选石棉纤维长度测定级距

等级牌号	样量 (g)	纤维长度级距(mm)				
		L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅
特 1 级	500	140	120	100	80	60
特 2 级	500	100	80	60	40	20
手选 1 级	500	60	40	19	40	
手选 2 级	500	20	10	6	3	

4. 机选石棉质量指标

机选石棉质量指标按表 1-6 所列。

机选石棉纤维组成及夹杂物的测定:按 GB6646. 1-86《温石棉纤维干式分级主法》进行。

机选石棉经表面积测定:按 GB6646. 4-86《温石棉比表面积测定》进行。

机选石棉纤维长度分布和 0.075mm 粉尘含量测定。机选石棉长度按 GB6646. 2-86《温石棉纤维长度湿式分级方法》进行。机选石棉 4~6 级按 GB6646. 3-86《温石棉纤维长度快速湿式分级方法》进行。纤维系数按下式计算：

$$\text{纤维系数} = \frac{a \times 4 + b \times 3 + c \times 2 + d \times 1}{100}$$

式中 a, b, c, d 分别为 2.36、1.18、0.60、0.30mm 级纤维含量(%)。

砂、未解离石棉含量测定:按 GB6646. 5-86《温石棉中砂粒及未解离石棉含量测定》进行。

水份测定:按 GB6646. 6-86《温石棉水分测定方法》进行。

五、我国用于纤维水泥制品的几种石棉性能浅析

用于石棉水泥制品的几种石棉,一般采用三~五级温石棉。金县石棉 3 级或 5 级;朝阳 3 级或 5 级;茫崖石棉 3~5 级;四川石棉 3~5 级;涪源 4~5 级;若羌、酒泉、敦煌等地以混合棉为主。

根据应用理论的研究,对几种主要石棉进行浅析。

石棉水泥制品中经常提到的是:针状棉、绒状棉、半针状和半绒状棉等,相对应于石棉的硬结构、软结构、半硬结构。最简单的鉴别方法是粉尘鉴别法。当然严格界限不能简易划分,一般习惯上按矿源划分如表 1-7 所列。

多年来生产经验证明,针状棉弹性好,脱水性好,对水泥的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的吸附性强。针状纤维多的石棉水泥悬浮液,过滤脱水性能好,对水泥颗粒及水化物的联接比较紧密,更重要的是针状纤维在料层中不易弯曲或成团,纤维有效利用率高。

绒状石棉纤维的抗拉强度不一定比松解后的针状棉低,但由于绒状棉保水能力强,水分不易排出,妨碍了纤维与水泥的紧密结合,影响界面粘结强度,当绒状石棉松解处理不好时容易结团。在抄取过程中部分纤维可能会以弯曲、成团的状态被压实在制品中,从而影响石棉纤维的充分利用。但是若针状棉比率过高在成坯过程中料坯发脆,塑性差。其制品在压型过程中过多的针状棉会导致制品出现裂纹而影响产品质量。因此在制品配方中加入适量的绒状棉,在成型中塑性好有利于成型,亦能提高石棉纤维与水泥的粘结强度。

茫崖矿石棉 3~5 级棉配筋性能较差。粉尘量较大,不过能提高制品的致密度,进而起到提高制品强度的作用。地方的小矿混合棉中,云南景东、内蒙、甘肃敦煌、新疆若羌与托克逊等石棉配筋性能都较好,只是砂石、粉尘、棉棒含量太多,使用时需要加工处理。

表 1-6 机选石棉质量指标

级 别	等级 牌号	质量 级别	干式分级(%)				比表面积 (dm ² /g)	湿式分级(%)		快速湿式分级(%)			含砂量 (%) 不大于	夹杂物 含量 (%) 不大于
			不 小 于			不大于 满底		+1.18 mm 累计含量 不小于	-0.075 mm 粉尘量 不大于	+1.18 mm 累计含量 不小于	-0.075 mm 粉尘量 不大于	纤维 系数		
			+12.5 mm	+4.75 mm	+1.40 mm									
3	3A	优级	65	24	8	3	100~120	86	10					0
		一级						78	20					0
		合格						55	32					0.04
	3B	优级	55	33	9	3	80~110	74	22					0
		一级						67	25					0
		合格						50	32					0.04
	3C	优级	45	43	9	3	80~100	70	24					0
		一级						62	27					0
		合格						45	35					0.04
	3D	优级	25	44	25	6	80~110	65	27					0
		一级						55	30					0
		合格						40	40					0.04
	3E	优级	12	50	25	13	80~100	60	27					0
		一级						50	35					0
		合格						35	40					0.04

续表

级 别	等级 牌号	质量 级别	干式分级(%)				比表面积 (dm ² /g)	(湿式分级%)		快速湿式分级(%)			含砂量 (%) 不大于	夹杂物 含量 (%) 不大于
			不 小 于			不大于 满底		+1.18 mm 累计含量 不小于	-0.075 mm 粉尘量 不大于	+1.18 mm 累计含量 不小于	-0.075 mm 粉尘量 不大于	纤维 系数		
			+12.5 mm	+4.75 mm	+1.40 mm									
4	4A	优级					10~120	50	40	50	27	1.30	0.10	0
		一级	0	60	30	10		40	42	40	37	1.20	0.10	0
		合格						30	45	30	42	1.10	0.30	0.04
	4B	优级					80~100	45	40	45	37	1.25	0.10	0
		一级	0	50	37	13		35	42	35	37	1.15	0.10	0
		合格						28	45	28	42	1.00	0.30	0.04
	4C	优级					70~90	40	40	40	37	1.20	0.10	0
		一级	0	40	43	17		30	42	30	39	1.10	0.10	0
		合格						26	47	26	44	1.00	0.30	0.04
	4D	优级					80~90	38	40	38	37	1.10	0.10	0
		一级	0	30	50	20		25	45	25	42	1.00	0.20	0
		合格						20	50	20	47	0.90	0.30	0.04
	4E	优级					70~110	34	42	34	39	1.05	0.10	0
		一级	0	20	60	20		22	47	22	44	1.00	0.20	0
		合格						15	52	15	47	0.80	0.30	0.04
	4F	优级					70~90	30	44	30	41	1.00	0.10	0
		一级	0	10	70	20		20	47	20	44	0.90	0.20	0
		合格						10	55	10	52	0.70	0.30	0.04
5	5A	优级					90~120	28	45	28	42	0.80	0.30	0
		一级	0	0	80	20		18	48	18	45	0.70	0.40	0
		合格						8	57	8	54	0.60	0.50	0.02
	5B	优级					80~90	26	45	26	42	0.80	0.30	0
		一级	0	0	70	10		16	48	16	45	0.60	0.40	0
		合格						7	57	7	54	0.60	0.50	0.02
	5C	优级					70~120	24	45	45	42	0.70	0.30	0
		一级	0	0	60	40		14	50	14	47	0.60	0.40	0
		合格						6	60	6	57	0.50	0.50	0.02
	5D	优级					80~90	22	47	22	44	0.70	0.30	0
一级		0	0	50	50	12		52	12	49	0.60	0.40	0	
合格						5		60	5	57	0.50	0.50	0.02	
6	6A	优级					10~100	12	52	12	49	0.50	0.50	0
		一级	0	0	40	00		6	56	6	53	0.40	0.70	0
		合格						4	65	4	62	0.30	1.00	0.02
	6B	优级					90~100	10	54	10	51	0.40	0.50	0
		一级	0	0	30	70		5	60	5	57	0.30	0.70	0
		合格						3	65	3	62	0.30	1.00	0.02
	6C	优级					70~100	8	56	8	53	0.35	0.50	0
		一级	0	0	20	80		4	62	4	59	0.30	0.70	0
合格					2	67	2	64	0.25	1.00	0.02			

表 1-7 不同产地的温石棉结构分类

针 状 棉	半针、半绒状棉	绒 状 棉
金县棉	朝阳低等能棉	四川棉
朝阳棉	茫崖	新康棉
内蒙混合棉	甘肃、敦煌棉	新疆巴州等
云南景东棉		涿源棉

第二节 其它纤维

为预防石棉对人体健康的影响,解决 3 级以上石棉缺少等给生产带来的弊病,国内外都寻求石棉代用纤维。常用的代用纤维有植物纤维、玻璃纤维、矿物纤维和合成纤维等。

一. 植物纤维

植物纤维主要有纸纤维、麻纤维、竹纤维等,其特点是在水中有一定的悬浮性,并且对水泥颗粒有一定吸附性,抗拉强度与弹性模量均比石棉纤维低得多。植物纤维吸湿性较大,耐热性差,而且会发生大的体积变化,影响长期使用寿命,故在制品中用量较小,代替部分石棉制造纤维水泥制品。

二. 玻璃纤维

玻璃纤维是一种由熔融态的玻璃拉制而成的人造纤维。用坩埚拉丝法借助于机械拉伸,可制成长的连续的纤维;用离心法可制成非连续的定长纤维;用喷吹法可制成絮状的短纤维。目前,纤维水泥制品工业生产使用最多的是中碱和无碱玻璃纤维。

中碱玻璃纤维中 Na_2O 与 K_2O 总含量为 12% 左右;无碱玻璃纤维中 Na_2O 与 K_2O 含量只有 0~2%。玻璃纤维的化学成分见表 1-8。

玻璃纤维经拉制成丝后,抗拉强度的显著提高主要是由于表面缺陷数量与尺寸的减小所致。图 1-4 表明玻璃纤维的抗拉强度随着直径的下降而急剧的提高。

玻璃纤维的抗拉强度还与玻璃化学成分及其生产过程中的周围环境有密切关系。玻璃纤维的强度随着玻璃纤维的含碱量而降低。直径为 6~8mm 的无碱玻璃纤维的抗拉强度可达 1962~2452.5MPa,中碱玻璃强度则前者的 75% 左右。

新生态的玻璃纤维,具有大的吸附性,在空气中因吸附水分而强度下降。因水分子吸附在玻璃纤维表面的缺陷上在微裂缝的端部造成应力集中导致强度的下降。

玻璃纤维属于脆性材料,随着纤维直径的减小其柔性相对提高。

玻璃纤维受拉时的应力—应变曲线是一条直线其极限延伸率一般为 3~4%,弹性模量为 70~80GPa。

玻璃纤维在热水、蒸气、酸、碱等各种侵蚀性介质中的强度变化与其化学成分及表面状态有密切的关系。

表 1-8 玻璃纤维化学成份(重量%)

序号	纤维名称	国别	制造单位	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	CaF ₂	BaO	Cr ₂ O ₃	SnO ₂	P ₂ O ₅
1	中碱	中国		67.3	7.0	—	9.5	4.2	12.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	无碱	中国		53.5	15.3	—	16.3	4.5	<0.5	—	—	—	10.0	2.0	—	—	—	—
3	中碱	国外通用		64.5	4.1	—	13.4	3.3	7.9	1.7	—	—	4.7	—	0.9	—	—	—
4	无碱	美国		54.3	15.2	—	17.3	4.7	0.6	—	—	—	8.0	0.1	—	—	—	—
5	池窑无碱	美国		53.2	14.8	—	21.1	0.3	1.2	0.1	—	—	9.0	—	0.3	—	—	—
6	抗碱	英国	皮尔金顿公司	55.7 ~ 67.4	0 ~ 6.1	0 ~ 11.9	0.8 ~ 8.4	—	12.1 ~ 21.3	—	12.9 ~ 20.3	0 ~ 4.8	0 ~ 6.2	0 ~ 2.3	—	—	—	—
7	抗碱	美国	欧文思-康宁公司	60 ~ 62	—	—	4 ~ 6	—	14 ~ 15	2 ~ 3	10 ~ 11	5.5 ~ 8	—	—	—	—	—	—
8	抗碱	日本	石棉公司	35 ~ 60	20 ~ 45	—	—	5 ~ 10	0.3 ~ 10	0 ~ 5	10 ~ 25	—	0 ~ 6	0.2 ~ 2	—	—	—	—
9	抗碱	日本	东纺公司	54 ~ 58	0 ~ 4	0 ~ 5	5 ~ 9	0 ~ 3	14 ~ 18	—	4 ~ 8	—	—	—	1.0 ~ 5	0 ~ 1.5	—	—
10	抗碱	日本	钏纺公司	50.7 ~ 16.5	—	—	0.8 ~ 2.4	—	14 ~ 17.5	—	20.8 ~ 27.7	—	2.0 ~ 5.9	0.5 ~ 2.2	—	—	1.1 ~ 12.8	2.0 ~ 6.0
11	抗碱	前苏联		48	—	15	18	5	4	—	10	—	—	—	—	—	—	—
12	抗碱	中国	建材研究院	60 ~ 65	0.2	—	5 ~ 10	—	10 ~ 20	—	10 ~ 20	5 ~ 10	—	—	—	—	—	—

无碱玻纤的耐水性优于中碱玻纤。将无碱玻璃纤维侵入水中强度有所下降,但经过干燥又会有所恢复。中碱玻璃纤维经过长时间的热水处理或蒸汽作用后强度明显下降并且难以恢复。无碱玻璃纤维耐酸性很差,经酸的作用,大部分的成分被溶解,只剩下低强度的硅酸凝胶做骨架。中碱玻璃纤维的耐酸性优于无碱玻璃纤维。

无碱和中碱玻璃纤维耐碱性都很差。这两种玻璃纤维放置于Ca(OH)₂饱和溶液中与硅酸盐水泥水化生成的液相中,其抗拉强度会大幅度降低,以致最终因丧失全部强度而破坏。

关于水泥水化物对玻璃纤维的侵蚀机理在国内外均有不同的见解。一种看法认为玻璃纤维在普通硅酸盐水泥水化中受侵蚀的根本原因是由于水泥水化生成的Ca(OH)₂与玻璃纤维硅氧骨架之间发生化学反应,生成CSH(1)型水化硅酸钙凝胶;另一种看法认为水泥水化物对玻璃纤维的侵蚀作用,除上述化学侵蚀外,还存在着力学破坏,导致强度的下降。这种说法的依据是玻璃纤维表面存在缺陷,水泥水化生成的结晶体可进入纤维表面的缺陷,产生楔形压力,使缺陷扩展强度下降。

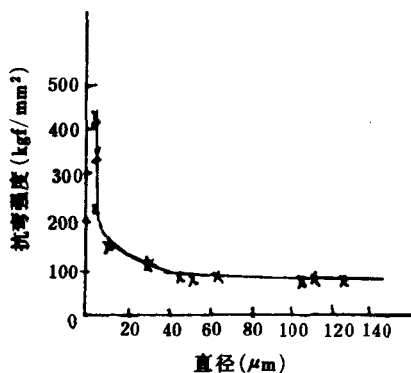


图 1-4 玻璃纤维的强度与直径的关系

我国用抄取法生产石棉水泥制品时,掺入少量中碱玻璃纤维取代部分石棉纤维,通常使用开刀丝居多。加入玻璃纤维可以改善纤维水泥料浆过滤性能,提高料坯的抗拉强度。由于水泥水化物对玻璃纤维产生强烈的侵蚀,使中碱玻璃纤维逐步丧失强度,一般使用量控制在1%左右。制品后期强度依赖石棉纤维的增强效应。一些国家采取以下几种办法以弥补中碱玻璃纤维的强度损失:

①改变玻璃纤维的化学组成

英国在1970年宣布成功的制造出能抵抗硅酸盐水泥水化物侵蚀的抗碱玻璃纤维,在世界范围内加速了玻璃纤维水泥的研究步伐。此种玻璃纤维属于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系统,化学成分见表1-8。70年代中,美国、日本、前苏联等国家相继研究

制造出抗碱的玻璃纤维,近年来,中国建筑材料科学研究院等单位也试制出抗碱玻璃纤维,其抗碱效果不亚于美、日、英等国,化学成分见表1-8。从表中数据可以看出,抗碱玻璃纤维的共同特点是成分中含有较多量的氧化锆(ZrO_2)。因为氧化锆能与水泥水化物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 反应,生成了 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_2$ 等胶体。这种胶体在pH值8~13的碱溶液中稳定存在,并能粘附在玻璃纤维表面,堵塞玻璃纤维表面的缺陷,从而防止或减缓水泥水化物对纤维的进一步侵蚀。此类抗碱玻璃纤维在温度为80°C的硅酸盐水泥液相中,尽管抗碱效果显著优于中碱玻璃纤维和无碱玻璃纤维,其强度仍然有一定损失。

②在玻璃纤维表面施以抗碱的被复层,以阻止水泥水化物对玻璃纤维的侵蚀,又可防止外力破坏,关键在于必须设法形成既致密又抗碱的膜成。

③采用低碱水泥如铝酸盐或硫铝酸盐系统的水泥,因水化物中生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量少,对玻璃纤维侵蚀就小。

据前苏联有关资料记载,矾土水泥、石膏矾土水泥、硫铝酸盐水泥与石膏硫铝酸盐水泥等以及掺加某些聚合物乳液的硅酸盐水泥,都可显著减缓对玻璃纤维的侵蚀。

日本在抄取法生产纤维水泥制品时,加入适量的耐碱玻璃纤维和5%石棉纤维,产品的抗冲击强度优于普通纤维水泥制品,说明大量使用抗碱玻璃纤维是大有可为的。

三、矿物纤维

矿物纤维主要指矿物棉。矿物棉是天然矿石或工业废渣,如玄武岩、泥灰岩、火山灰、钛矿渣等原料制成的。这些原料经喷吹、离心等方法熔融,然后拉丝,制成长度在200mm以下或更短些的纤维。其中含有一定量的非纤维状的杂质称清球,球径一般在0.5mm以下。矿物棉是棉絮状的纤维,在水中不易分散,如果增大纤维直径则有利于矿物纤维的分散,但纤维的脆性会相应增大。东欧一些国家如前捷克斯洛伐克、匈牙利等国用玄武岩棉取代20~30%石棉,制造纤维水泥波瓦。我国曾用抗拉强度为490~588.6MPa、弹性模量可达90GPa的玄武岩棉取代10~30%。石棉纤维制成的纤维水泥波瓦,其早期性能较好,后期性能较差,说明玄武岩棉仍受水泥水化物的侵蚀。

云母是一种硅酸盐产物,它的结构与石棉不同,硅氧四面体不是链状连接,而是层状连接,增强了横向联系。我们常见到的云母都是成片的,而且具有很高的可分散性,每一层厚度只有几Å到20Å($1\text{Å}=10^{-8}\text{cm}$)。可以说云母层之间具有无限可分散性。云母有较强的抗腐蚀性、抗热冲击性、机械强度和高温介电(电绝缘)性能,可完全或部分取代石棉纤维。用云母生产出的纤维水泥制品,由于云母的纵横向均匀排列,故制品既有较高的横向抗折力又具有较高的纵向抗折力,而且平面抗压能力也较石棉纤维或其它纤维高。有关云母的使用正在不断研究探讨之中。

海泡石是一种纤维状含水高镁硅酸盐粘土矿物,颜色呈白、灰、浅黄或奶黄色,具蜡状光泽。质轻能浮于水面。海泡石粘土宏观外貌呈毛发状、针状或纤维状,长度一般为1~2mm,直径为0.1~0.3μm,比重为2~2.5,遇水极易分散,具有粘性和可塑性,在350℃灼烧后晶体结构不破坏,熔点达1500~1700℃。海泡石的比表面积较大,轻质、而吸附性能强。因而有吸附、脱色、热稳定、抗腐蚀、抗辐射及隔热、绝缘等性能。以海泡石代替部分石棉,生产纤维增强硅酸钙板,其制品质量满足使用要求,具有较好的经济效益和社会效益。

四、合成有机纤维

合成有机纤维的抗拉强度高,而且抗碱性又较好。通过一定的工艺手段可提高它们的弹性模量并减少极限延伸率,故可作为水泥净浆或砂浆的增强材料。目前国际上已将合成有机纤维代替石棉作为开发无石棉增强水泥制品的一个主要方向。迄今为止,已被采用作为水泥增强材料此类纤维有维纶(聚乙稀醇或称PVA纤维)、腈纶(聚丙烯腈或称PAN纤维)、丙纶(聚丙烯或称PP纤维)、芳纶(芳族聚酰胺或称Aramid纤维)以及聚乙稀(PE)纤维等,表1-9列出用水泥增强材料的上述诸种纤维的主要性能。

1. 维纶增强水泥

瑞士、德国(西部)、英国与比利时等国继续大力开发用抄取法制造的维纶增强水泥板、瓦等制品。德国(西部)的工厂自1990年年底起已不在生产石棉水泥制品,转而生产以维纶为代用材的化学纤维增强水泥制品。埃特尼特公司所生产的此种制品的主要组成为40%水泥+11%掺合料+2%的化学纤维(PVA或PAN纤维)+5%辅助纤维+12%水+30%空气。该公司所生产的化纤水泥制品主要有屋面板、波形瓦以及平板等,但每类均有不同外形、规格与色彩的系列产品,使用户有充分的选择余地。中国建筑材料科学研究院房建材料所自1987年以来与有关单位合作,用国产的维纶(高模量)制成若干种无石棉维纶增强水泥制品。例如,与武汉建材工业设计院、石家庄石棉制品厂共同开发用抄取法制造无石棉纤维水泥波瓦,与吴江新型建材厂共同开发用抄取法制造无石棉纤维水泥压制板和轻质纤维水泥平板,与武汉建材工业设计院、芜湖市建材制品厂共同开发用流浆法制造无石棉纤维水泥波瓦。

2. 腈纶增强水泥

德国Hoechst公司在几年前所开发的牌号为Dolanitlo的改性腈纶主要适用于抄取法制造无石棉纤维增强水泥制品,但它对制品的增强与增韧效果不如高模量维纶,由于此种纤维的价格低于后者,故在欧洲目前主要将这两种纤维适当混掺后使用。近年该公司又开发了牌号为Dolanitll的变性腈纶(直径为104μm,长为6mm),主要用以增强水泥砂浆。当此种纤维在砂浆

中之体积掺量为 6% 时,抗弯强度可达 12MPa 并可大幅度提高抗冲击强度与降低收缩,已用此种纤维增强砂浆制成夹芯墙板、桥的边梁与工业地板等。

表 1-9 几种合成有机纤维的主要性能

纤维名称	代 号	比重	直径 (μm)	长度 (mm)	抗拉强度 (Mpa)	弹性模量 (Gpa)	极限延伸率 (%)
高模量维纶	HM-PVA	1.3	12~14	4~6	1200~1500	25~35	6~8
改性维纶	M-PVA	1.3	12~13	6	800~860	12~15	11~12
高模量腈纶	HM-PAN	1.18	12~16	6	800~950	20~23	9~10
变性腈纶	M-PAN	1.18	16~18	6	800~900	16~19	9~11
改性丙纶		0.91	100~800 $\times 30\sim 40$	3~6	500~700	9~18	7~9
芳纶	PRD-29	1.44	11~12	任意	2800~2900	69~67	4~4.4
	PRD-49	1.45	11~12	任意	2900~3200	130~140	2.5~2.6
高模量聚乙烯	HM-PE	0.97	30	任意	1500~3500	80~100	3~4

意大利蒙爱集团所开发的高模量腈纶,据称可制成性能不低于维纶增强水泥的无石棉制品,但中国建筑材料科学研究院的试验结果表明此种纤维之增强、增韧作用不如北京维尼纶厂所产的高模量维纶。

3. 丙纶增强水泥

由于单丝状与膜裂状的丙纶纤维对水泥净浆或砂浆的增韧效果显著,而增强效果不高,故目前国际上的发展趋向为采用连续的丙纶借以提高其与水泥基体的粘结,并加大掺量来充分发挥其增强效果。

意大利 Moplefan 公司所开发的牌号为 Retitrex 的增强材系由若干层网状的聚丙烯膜裂纤维所组成的,易被水泥浆所湿润并浸透。Retitex 的抗拉强度可达 550MPa,弹性模量为 14~16HPa。

4. 芳纶增强水泥

芳纶系合成有机纤维中具有较高的抗拉强度与弹膜值,且又有较好的化学耐蚀性与耐湿热性(可达 150°C),故可能制得高性能的纤维增强水泥复合材料,但由于此种纤维的价格较高,至今尚未广泛活用以制作纤维增强水泥制品,仍处于开发初期。

5. 聚乙烯纤维增强水泥

张开的高弹模量聚乙烯膜裂纤维网配置于水泥砂浆中的增强效果优于聚丙烯膜裂纤维网,复合体的抗拉强度可接近 28MPa,但破坏应变低于用后一种纤维网。

日本国东洋纺织公司正在研制超高强的聚乙烯线材,据称抗拉强度可达 1.9GPa 以上,弹模可达 150GPa,以期能代替钢丝配筋于砂浆、混凝土中。