

水泥基复合材料科学导论

吴 中 伟

武汉建材学院 北京研究生部

水泥基复合材料科学导论 (目录)

第一讲、水泥基复合材料的涵义、在国民经济中的地位以及发展 趋势.....	页 1
第二讲、水泥基复合材料科学当前存在的问题与重要课题.....	17
第三讲、复合材料概论 (陈建奎).....	28
第四讲、聚合物混凝土 (陈建奎).....	63
第五讲、水泥基复合材料的组成与结构.....	87
第六讲、水泥基复合材料的界面问题.....	142
第七讲、水泥基复合材料的耐久性问题.....	178
第八讲、水泥基复合材料的二种研究方法.....	209
主要参考文献	

第一讲：水泥基复合材料的涵义，在国民经济中的地位以及发展趋势。

一、水泥基复合材料的涵义：

1980年美国首先提出水泥基复合材料 (Cement Based Composite Materials) 这个名词，它从科学上统一了水泥与混凝土以及其他以水泥为基材的各种材料。这些材料具有很多共同的特征（同一性）；并强调指出材料由单一走向复合是材料科学发展的必然趋势，也有助于促进水泥与混凝土科学技术水平的提高。

1、复合材料发展的历史：

水泥基复合材料这一名词虽然是近年来才提出来的，但复合材料或广义的水泥基复合材料却早已存在，它的制作和使用可追溯到很古老的年代。我们的祖先在他们的生活与生产实践中体会到二种以上材料复合使用比单一材料具有更大的优越性，关于这一点可以在材料科技史上找到许多证据。对古代建筑材料的考证工作，建材研究院、重庆建工学院建筑系以及考古学家们是有贡献的，提出了有价值的材料发展史实。可以说，从新石器时代直到二十世纪的今天，在这漫长的年代里，复合化是发展建筑材料的一个主要方向。

下面举一些实例：

(1)无机复合材料：我国早在五六千年前就用草筋泥涂敷墙面和地面，郑州仰韶文化遗址发现，在草筋泥上涂上细沙泥（一种粘土砂浆）并就地用火烧成陶质墙面（红砖的前身）。西安半坡遗址用粘土，碎陶或粘土、石块掺和夯实作柱子的基础。在战国或汉朝以前就有石灰三合土。我国关于石灰的最早记载见于“左传”（公元前635年），大量使用石灰则在汉朝（公元200年）。北京顺义县汉墓石灰其纯度和煅烧程度与近代石灰相同。青海郭兰县遗址中有黄土、白灰、红

砂三合土地面。明墓中用石灰、瓷粉、碎石三合土。将清代的四六灰土（石灰与粘土之比四比六）作差热分析，发现在 845°C 时有水化硅酸钙的特征放热峰，具有水硬性。

在国外也同样很早就使用复合材料。如古代埃及、罗马、希腊等国。有用石膏、石灰、火山灰等胶结材料加集料制作砂浆和三合土同时用于房基、金字塔以至水工建筑。因为煅烧石膏比烧石灰节省燃料，所以现在有人认为由于古代埃及缺少燃料，当时他们用石膏代替石灰建造金字塔是从节能角度考虑的。

(2)无机——有机复合材料：据传秦朝修建长城就掺用糯米汁。宋朝（公元1170年）建筑和州城曾采用糯米——石灰。明朝修建南京城也用了糯米—石灰，城墙上面再用桐油加封顶防水。明朝“天工开物”记载用石灰1份加黄土河沙2份，外加糯米、羊桃藤汁拌匀制作贮水池。清朝乾隆年间用糯米汁石灰外加牛血，建造永定河堤数里。还有掺用明矾、油灰、桐油来增加粘结力（其中可能有微膨胀作用以偿收缩）。

建材研究院曾经分析南北朝使用的石灰（取自河南少林寺等）发现其中有淀粉存在。

除上述有机—无机复合材料外，尚不用植物油浸渍复合材料，如在三国时铜雀台就用核桃油浸砖、在明清时代官庭建筑中，有机浸渍复合材料使用就更多一些。

我们能否从对古代（比如几千、几百年前）材料的分析和研究中得到如何提高材料耐久性以及正确测定材料耐久性——这是一个应该受到十分重视的性能——的启示呢？这是一个有探索意义的问题。

现在谈谈近代复合材料。不少近代材料向复合材料方向发展已取得卓越成就，如玻璃钢（玻璃纤维增强塑料）、金属陶瓷等。尤其玻

玻璃钢这种复合材料性能非常好，使用范围越来越宽阔。

作为近代胶凝材料的波特兰水泥在150多年前投入工业生产以来，砂浆、混凝土、钢筋混凝土已被大量使用。50年前又出现了预应力混凝土和加气混凝土，均为水泥基复合材料。

近30年来又相继出现了各种聚合物水泥混凝土(POC)，多种纤维增强混凝土(FRC)，到1966年又出现了聚合物浸渍混凝土(PIO)等现代水泥基复合材料。不仅用来复合的材料种类多样，复合的组分数目增加，而且复合工艺也有所改进。其中以纤维增强塑料(玻璃钢)为研究发展最快，而水泥基复合材料却还很落后。

以上事实说明了向复合化发展是材料科学技术发展的一个重要趋势。

2、复合材料的特点：

复合是材料组织的方式，它对材料性能有重要影响。复合组织分为两大类：聚集组织与叠合组织。聚集组织又有纤维聚集组织、多孔组织、复合聚集组织三种，其中以复合聚集组织应用最广。叠合组织是由二种以上的相同或不同材料分层叠合而成。

水泥基复合材料、纤维增强塑料、金属陶瓷等均由基质与增强材，或者说由胶结材与骨料(材)所组成，均属复合聚集组织。通常讲的复合材料也属于复合聚集组织。

复合材料的性能决定于组分材料的性能、结合方式与结合力；组分材料的外形、尺寸也起一定作用。因此可以通过变化上述诸因素进行调节以满足不同性能的要求，发展多种材料，满足多种用途。例如玻璃钢的力学性能决定于：(1)纤维的强度与变形模量；(2)树脂的强度与化学稳定性；(3)应力在界面间传递时树脂与纤维的粘结效能。

研究复合材料性能与诸因素之关系，通过复合来得到高效能材料，

这是挖掘材料潜力的一个最有效途径。

复合的结果，必须达到下列一个或几个目的：

(1)整体性能不仅优于各组分的性能，并且优于各组分性能的叠加。以复合材料玻璃钢为例说明：

玻璃纤维(组分) 断裂能(性能) 0.04磅/吋

塑料(组分) 断裂能(性能) 1.26磅/吋

玻璃钢(整体) 断裂能(性能) 1000磅/吋

即由断裂能这个性能指标看，玻璃钢的远远大于玻璃纤维的，也大于塑料的：而且玻璃钢的断裂能也远远大于玻纤与塑料断裂能叠加之和。

又如钢管柱混凝土其承压力大大超过其组分混凝土与钢之总和。有人提出共同作用效应(Synergistic effect)形象地表示为“ $1+1 \geq 3$ ”甚至得到极大值。这是一种非常好的思路，是一种新的“哲理”。这在其他水泥基复合材料中也有可能实现，有待于我们去创造。

(2)均匀性好 由于复合方式而增加了组分之间性能的相互补充。

(3)耐久性提高 如耐水，耐火以及其他性能，由于发挥某一组分的特点而提高，甚至大幅度地提高。这种例子很多。例如：玻璃纤维不耐水，而将玻纤制作成玻纤混凝土复合材料就耐水。混凝土抗裂性差，而予应力混凝土则抗裂性大为提高。

(4)界面粘结效能好 一般地讲界面粘结力大，则强度、刚度、均匀性都能提高，但韧性却下降。如若调节界面粘结，使其强度、刚度、均匀性及韧性均得以提高，这就是粘结效能好，而不是单纯粘结力好的意思。所以粘结效能并非粘结力，粘结效能体现一种综合性能。

我在50年代末提出中心质假说，是想用来说明各种混凝土的组

成与结构，也就是用复合材料的概念来说明材料整体与其组分的联系，尤其性能上的联系，以纠正长期以来各组分的孤立，尤其是增强材（骨料）与基质（胶结材）或者叫粒子相与基体相互相割裂的观点。所以“水泥基复合材料”一词的提出我是非常同意的，有利于纠正以往不正确观点。中心质假说认为各种混凝土（包括水泥石与砂浆）是各级分散在各级连续相中所得到的集合体（一种聚集组织）。将各级分散相命名为中心质（Centra）也是骨材的意思（即增强材）。各级中心质是按尺度分级的，由大到小分为大中心质、次中心质、微中心质三个分级。它们形成网络骨架（Skeleton）是集合体的骨干。此外还有一个十分重要的组分——孔，它分散于连续相中，对集合体的性能与行为产生重要影响，暂名之曰负中心质。又将各级连续相命名为介质（media）或基质（matrices）。介质也与中心质一样分为大介质、次介质、微介质三个分级。在研究时又可分为三个层次。（见图1-1水泥基复合材料组成图）

（图1-1见下页）

关于中心质假说，已先后在《混凝土及建筑构件》1980年第四期上发表

3、关于水泥与混凝土材料科学

20年来复合材料科学由于国防工业等的需要，得到高速度的发展。水泥基复合材料应该吸收这些先行复合材料的成就以及先行学科的理论来改变落后面貌，发展成为一门新的材料科学。

关于材料科学的涵义，有各种说法：有的提出材料科学是研究材料的结构、性能及其相互关系的学科，有的则将材料科学与工程学放在一起，其范围就更广泛了。总之，“材料科学”是一门年轻的学科，在国外也仅有20多年的历史，我国大概到七十年代才开始受到重视的。我认为材料科学的主要任务应该包括以下四个方面：

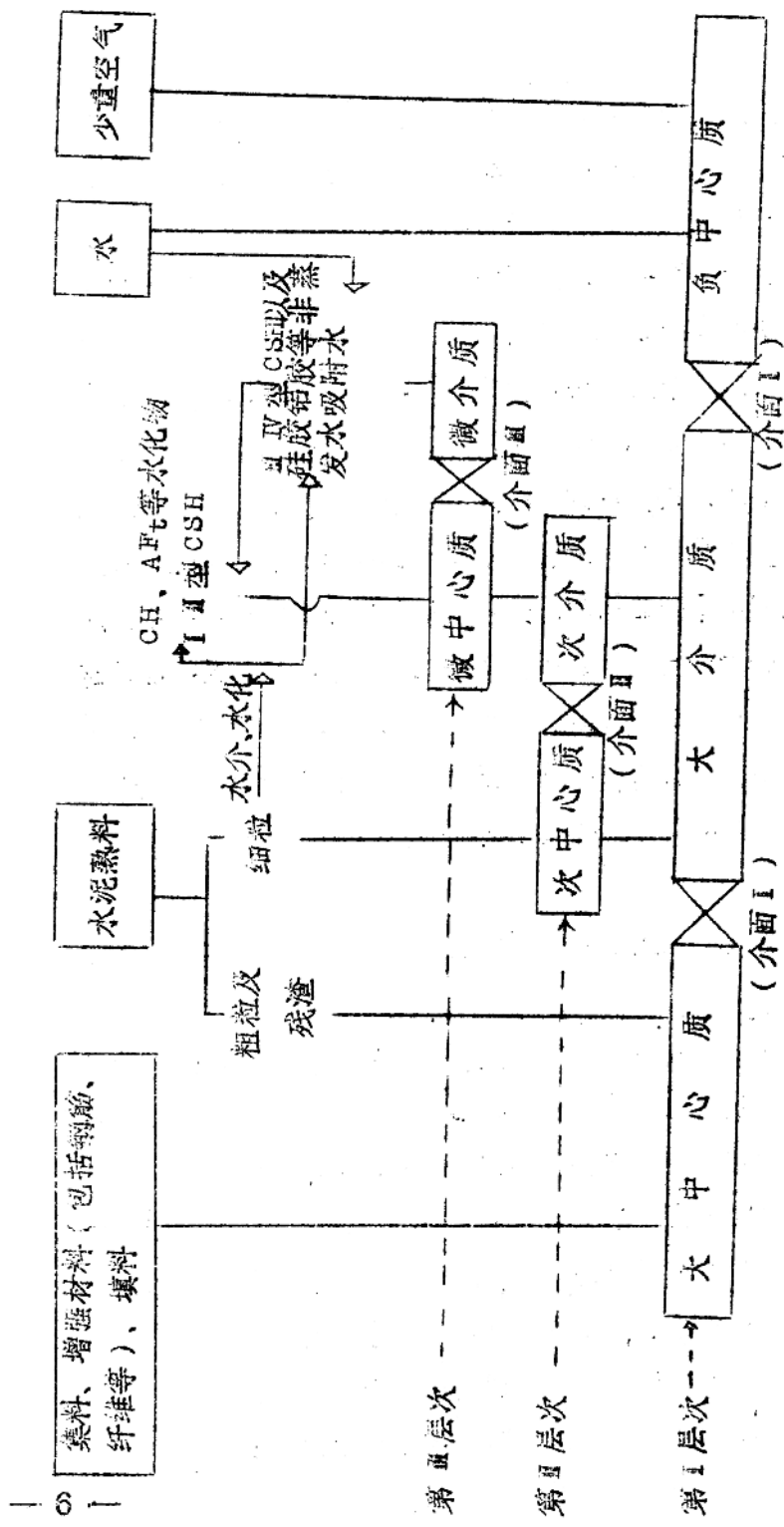


图 1-1 水泥基复合材料组成图

(1)研究材料的组成与结构

(2)研究材料的性质, 包括微观的, 宏观的以及各种抗性(亦即抵抗能力)与行为(各种条件下的徐变、流变、收缩、温度变化、开裂等)。

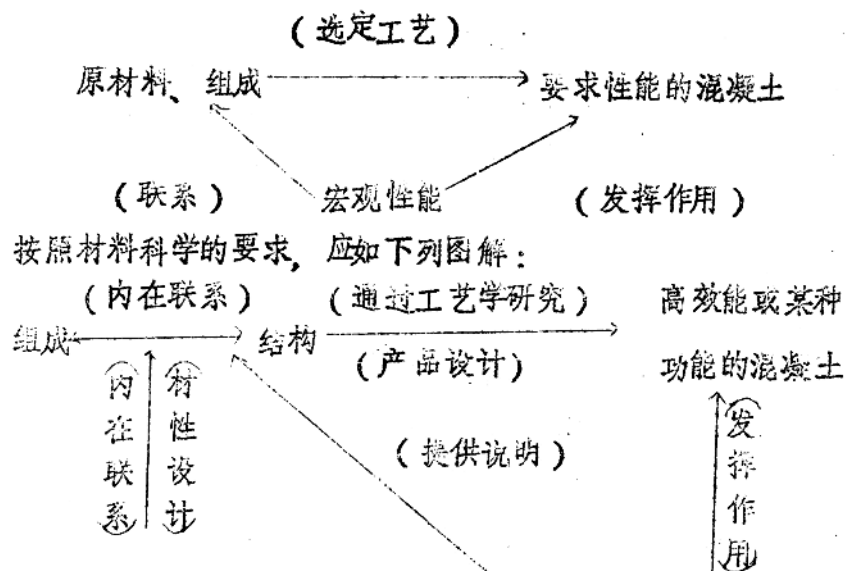
(3)研究材料组成与结构之间的关系, 组成结构与材性之间的关系。

(4)研究材料的制作和应用, 以及制作与应用过程中的变化与行为。

最后达到设计和制得预定性质的高效能材料的目的, 包括特殊要求的新的性质的新品种材料。水泥与混凝土材料科学又叫水泥基复合材料科学, 也应该包括上述四方面任务, 以期达到设计与制作预定性质的水泥基复合材料的目的。

对比一下混凝土研究方法的今昔不同, 也能说明水泥基复合材料科学内容的发展。

以往, 混凝土的试验研究工作中, 组成与性能的关系, 如下图解, 虽然当时也能满足工程的要求。



材性(宏观、微观测定) $\xrightarrow{\text{(表现等)}}$ 抗性与工作条件下的行为

这是发展水泥基复合材料科学的必经之路。

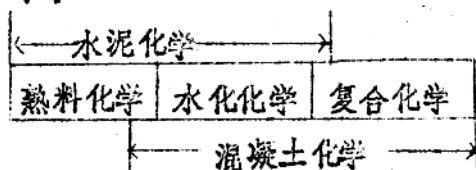
4、水泥与混凝土的同一性问题

近年来(1980年以后)愈来愈多的科学家将水泥与混凝土联系起来进行研究,这是十分必要的,也是合乎科学的,因为它们具有同一性。

美国学者 T. C. Powers 对这方面的研究取得不少成绩。苏联学者 B. H. ПОНЯ 很早以前就把水泥石称作微混凝土(МНКРО-бетон),这一说法以后被很多人采用。现在大家公认为水泥石与混凝土只是组分尺度不同而已。水泥的功能常常通过各种混凝土的功能来表现;人们根据混凝土的性能来最终评价水泥的性能;根据对混凝土性能的要求,来提出对水泥性能的要求。

从科学的含义来讲,水泥化学(确切地说应是水泥物理化学)与混凝土化学(混凝土物理化学)之间有很大部分是共同的。水泥化学以熟料化学与水化化学为主,也包含一部分复合化学,而混凝土化学则以水化化学与复合化学为主;对于人造轻集料混凝土则还包含一部分熟料化学。

图示如下:



认清水泥与混凝土的同一性,有利于水泥混凝土的研究开发工作,有利于加速水泥混凝土科学技术的发展。所以用水泥基复合材料这一

名称统一从水泥到各种混凝土这一大门类的材料，不但学术上合理，而且在提高科技水平上也是十分必要的。

5、水泥基复合材料各组分的作用问题 同各种复合材料一样，水泥和各种砂中各组分共同承受荷载。通过界面效应的提高，共同作用的效果将得到进一步发挥，使材性得到更大的提高，予应力混凝土更显出地显出共同作用的优越性。T、Y、Lin 提出以复合材料的概念为根据的新的计算方法，也可证明用水泥基复合材料来概括水泥石到各种混凝土的科学性与重要意义。

二、水泥基复合材料是最主要的建筑材料

1、最大宗的人造材料：

二次世界大战以后，水泥混凝土产量迅速上升，品种不断增加，1970年前后工业发达国家水泥产量进入高峰状态，水泥与钢铁二种主要材料年产量之比从1950年的0.7到1970年变为1.05。1974年能源危机以来水泥产量进一步上升，到1980年的15年年平均增长率为7.9%。现在世界水泥产量约达10亿吨，混凝土产量约为70—80亿吨，平均每人1.8吨，价值45美元以上。除土、石（天然材料）以外，用量最大。

水泥混凝土发展快的原因，在生产方面以能耗低、原料富、工艺简三者最为突出；在性能方面又有耐久、防火、适应性强、应用方便等特点。最近在某些发达国家出现因不景气水泥生产停滞现象，例如美国1973年曾达到8760万吨高峰，占世界产量11%；到1979年减为8500万吨占世界9.5%。1981年更降到7000万吨。1978年水泥人均产量最多的瑞士达580公斤，而印度仅24公斤，现在我国也只80多公斤，祇及世界人均产量的三分之一。所以，广大第三世界的水泥、混凝土产量必须并且正在迅

速增加，例如印度1979年一年之内水泥产量从1936万吨猛增到2600万吨增加达30%之多，其水泥与钢产量的比值已超过2。其他如南北朝鲜、土耳其、波兰、南斯拉夫等国，1979年一年内水泥产量也各增加二三百万吨，水泥与钢产量之比均超过1.2。近年我国水泥供应一直十分紧张，不论数量与质量方面均待迅速提高。1982年总产量虽达9000万吨，但质量远低于外国，计划到2000年必须超过2.2亿吨，约占当时世界水泥产量的 $\frac{1}{8}-\frac{1}{9}$ 。

从发达国家与不发达国家中水泥、混凝土产量增进率的差别，说明材料的发展决定于材料之间的竞争。十年来水泥混凝土科学技术发展十分缓慢，不仅远远落后于其他材料如钢铁、纤维增强塑料，高分子材料等，也落后于时代的要求；以致不断丧失机会，并带来经济损失，应该引起重视。

2、落后的近代材料

水泥混凝土从本世纪初大量应用以来，科技水平未能与发展规模相适应。尤其近30年来，各门科学技术飞速跃进，钢铁、合金、高分子、各种功能材料以至硅酸盐类的陶瓷玻璃等兄弟材料，随着材料科学的兴起，科技水平也以惊人的速度提高。就连使用水泥混凝土材料的土木工程学（广义的），也随着结构力学，计算技术，试验技术等的发展而日新月异，以致水泥混凝土在性能与保证质量等方面已不能满足结构设计与特殊用途的要求。因此，水泥混凝土被认为虽然是近代大量需要的材料，但也是落后于时代的材料。

如前所述，从水泥石到各种混凝土都是复合材料，仅在组分的尺度上有些差别。复合是材料发展的一个重要趋势；因此用复合材料的概念来研究发展水泥、混凝土科学技术，是改变其落后现状的一个正

确方向，今后应该吸收当代复合材料科学的新成就，用来发展水泥基复合材料科学 (Cement — based Composite Materials Science)，用来挖掘水泥混凝土材料在节约（包括能源与经济）与性能等方面的巨大潜力。

3、潜力大的“老”材料

水泥混凝土由于种种原因长期处于技术落后状态，因此不论在技术性能、技术经济、生产与使用等哪一方面，都有很大潜力。如能够充分利用，将取得巨大的经济效益与社会效益，也将大大促进材料的发展。

1) 在生产方面：应在改变资源条件、改进烧成与粉磨工艺和开辟新品种方面起作用。

2) 在提高性能方面：以强度而论，试验室中已能制得抗压强度 $6600\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的水泥石，而这主要从降低空隙率得来的，还未考虑界面等的改进。近年来发达国家生产的混凝土强度都在 $400\text{Kg}/\text{cm}^2$ 上下，而我国仍以 $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ 为多，外国预应力混凝土都采用 $450 \sim 600\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，甚至高出 $1000\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，而我国还多用 $300 \sim 400\text{Kg}/\text{cm}^2$ 。预计今后十年内，混凝土强度将普遍提高到 $600\text{Kg}/\text{cm}^2$ 上下（有一部份超过 $1000\text{Kg}/\text{cm}^2$ ）；容重 $1800\text{Kg}/\text{m}^3$ 的结构轻混凝土，强度也将在 $500\text{Kg}/\text{cm}^2$ 上下。根据美国学者研究，如果混凝土强度能保证稳定在 $750\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，则可以代替全部钢结构所用钢材，用于100层的高楼和特大跨度的桥梁与大型贮罐等。混凝土强度提高1倍，一般可节约材料也就是减轻结构自重三分之一。可见强度的潜力是很大的，也是很值得重视的。耐久性的潜力则更大。水泥混凝土的安全使用期至今缺少科学论证，一般笼统地认为50到100年。例如英国将桥梁的寿

命定为120年，一般建筑物则定为50年以上。事实上按现在技术水平，很多工程不达到上述年限。据1979年调查，英国有83%的混凝土建筑必须经过重大的修补以至改建才能继续使用，美国1979年用于公路桥面的修复费用高达63亿美元，接近全年水泥工业的产值。我国东北地区，大坝遭受冻蚀循环的破坏，海涂泥炭土剥蚀必须大量修补耐久性问题的严重并不亚于外国。第一次大战后，水泥混凝土用量激增，至今已五六十年；60年代进入高峰期，至今也已20年，耐久性问题逐渐暴露，建筑物破坏事故有增无已，带来了很大的损失。下届国际水泥化学会议选定节能与耐久性二大议题，可见耐久性问题的严重。现在研究成果已初步显示有可能将水泥混凝土的抗冻、耐蚀、耐磨等性提高几倍到十几倍。所以挖掘耐久性潜力，使建筑物寿命成倍地延长，减少维修费用与能耗，将带来巨大的经济效益与社会效益。

3、在节约能源与资源方面

水泥混凝土的生产总能耗（包括原料开采到建成的全过程）比起同等功效的钢材，高分子材料以至砖瓦都要低得多，并且节约能耗的潜力还很大。生产水泥全部能耗的80%用于熟料煅烧，每公斤熟料的理论热耗约为400千卡，西德、日本水泥平均热耗已降低到850千卡/公斤以下，而美国1979年的水泥平均热耗仍为1500大卡/公斤，水泥工业耗能占全美制造业中第六位，占总耗能量的3.5%；我国大中型厂1980年平均热耗也高达1446大卡/公斤。其他如水泥混凝土生产中的电耗、运输能耗以及耐久性不好带来的维修能耗，也均有大量节约的余地。所以水泥混凝土在节能方面，比起其他材料具有显著的优越性。

在原料等资源的利用方面，大量利用工业废渣作为水泥与混凝土

土的原料，既能节约资源，又能消除污染，已取得明显效果。尤以高炉矿渣为最。但是对于大量粉煤灰的利用还亟待解决，这是当前各国都在攻关的课题。水泥基复合材料有消纳工业废渣和城市垃圾的重要作用，将受到愈来愈多的重视。此外，合格集料资源已出现短缺，必须研究采用当地材料和旧混凝土作为二次集料。在代用方面，根据日本和我国的最近统计，用予应力混凝土桥梁、贮罐代替钢材，可以节约总能耗50%左右。

4、在使用方面：通过合理使用水泥，能够节约水泥20—30%。由此可见，成功地挖掘水泥混凝土的潜力，能够获得十分可观的经济效益。根据1980年美国国家材料顾问委员会报告中的估计，如从水泥生产到使用进行合理节约，可以使投资的效果提高30%，若估计1979年全世界混凝土材料费用为1500到2000亿美元，就能节约450到600亿美元之。我国由于水泥生产工艺落后，质量不高，在浪费资源能源以外，仅由于运输、混凝土工艺落后等原因，浪费水泥就达20—30%。一面供应紧张，一面使用浪费；至于扩大新的用途，有些还是用量多、意义大的用途，例如海上、地下、深水、严寒或干热地区的工程，以及海水净化、耐侵蚀、核电站、防辐射等要求特殊材性的工程，不仅具有显著的经济效益，还能人类社会作出重大的贡献。

三、水泥基复合材料的研究与开发

与一些美国著名学者讨论水泥混凝土的现状与前景，给我的印象是“承认落后，不满现状。面对严峻挑战，相信巨大机会”。我认为不论我国以至世界，情况基本相同。

美国为了发展冶金工业，1951年在科学院系统内设立国家冶金顾问委员会。1969年扩大为国家材料顾问委员会(National

Materiels Advisory Board 简称 NMAB) 1980 年为了改变水泥混凝土科技的严重落后状态, 在 NMAB 下成立有关水泥混凝土的委员会, 以 19 位科学家为核心, 动员了全国各部门的 200 多位专家学者参加讨论, 提出“美国水泥混凝土研究与开发工作的现状”报告 (NMAB - 361), 其中有很多值得借鉴之处:

1、水泥工业的效率, 亟待大幅度提高, 由于水泥需要量极大, 提高效率将带来极大的节约 (经济与能源)。

2、改进水泥的性能与经济效益, 将同样使混凝土的性能与经济效益得到改善, 并能够节省材料, 改进设计, 提高建筑物的功能和延长使用寿命。

3、近代国防与民用建筑正提出愈来愈多的新用途, 它们常常有特殊与严格的性能要求, 对此水泥混凝土比较其他材料更为适宜。

4、水泥基复合材料在改善性能后, 将有很多机会用来代替比较昂贵和稀缺的材料。

5、也是最关键的一条, 就是要达到上述目的, 必须充分认识到研究与开发工作的重要性, 强调做好下面二项工作:

1) 水泥混凝土的基本研究——应用理论

2) 研究成果的开发工作, 尤其要重视重要的特殊的新用途的开辟。

在报告中特别指出: 由于近代技术知识日趋复杂, 各门类技术之间联系密切, 今后的开发工作, 比起以往推广一种新产品或新技术要难得多。必须改变过去重视研究工作而忽视开发推广工作的老作风。要求以熟练的技巧和大量的组织工作来保证开发工作的及时完成。

我国对于开发推广工作的艰巨性, 一向认识不足, 以致科技进步慢, 经济效益差。以水泥窑外分解新技术为例, 这是七十年代水泥工

业发展中具有最优经济效益的关键技术，日本从1969年开始试验窑试验，到1973年就建成日产7200吨大型窑，仅用3—4年时间，现在日本水泥产量的90%以上采用这一新技术生产。我国从1970年开始探索试验，1975年完成试验窑试验，到1979年才取得日产1200吨的烧煤窑外分解中间试验成果，历时10年尚无一条大型窑外分解生产线正式投产。开发推广工作如此迟缓，但是我国也有推广快成效好的例子，如1953年推广矿渣硅酸盐水泥，二三年内就普及全国，保证了基本建设的需要，利用了全部水淬的矿渣，经济效益十分显著。可见我国的社会制度本来是有利于开发工作的。希望今后大家重视开发工作，使水泥混凝土的科研成果，迅速收到实效，使我国水泥基复合材料科学早日进入世界先进行列。

最后必须指出：水泥混凝土材料科学十分复杂，但是在公众的心目中，却认为是“老”材料，大路货，技术已普及，性能已够用。因此不仅财力投资少，而且智力投资更少。这在我国是如此，在欧美发达国家也同样，在美国NMAB报告中，将水泥混凝土科技落后的主要原因归于这二种投资的严重不足，如果近期内不予解决，将在十年以至几十年内造成巨大损失。有些人认为波特兰水泥已无多少潜力可挖，只能从混凝土方面下工夫来提高性能取得经济效益，这是不正确的。现在水泥混凝土材料科学的研究尚停留在宏观粒子与织构级和亚微观级层次，还未进到分子原子层次，对于组成结构反应机理均缺少认识，近代测试工具如各种电子显微镜包括TEM，SEM，EPXA，EDXA，ESCA，STEM，HEM等，小角度X射线衍射和几种新的谱仪等刚开始使用。水泥基复合材料涉及多种学科，必须动员有关学科专家共同努力来加速发展这种重要硅酸盐材料，为人类造福。