

中国玻璃纤维 增强水泥

王燕谋 编著

曹永康 杨梦初 崔琦 审校

ZHONG GUO BO LI XIAN WEI ZENG QIANG SHUI NI

CHINA GRC

CHINA GRC

中国建材工业出版社



中国玻璃纤维增强水泥

China GRC

王燕谋 编著

曹永康 杨梦初 崔 琪 审校

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

中国玻璃纤维增强水泥/王燕谋编著. -北京: 中国建材工业出版社, 2000. 6
ISBN 7-80090-986-7

I. 中… II. 王… III. 玻璃纤维增强-纤维增强水泥-中国 IV. TU528.581

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 19334 号

内 容 简 介

中国玻璃纤维工业是 20 世纪中叶开始发展起来的。本书较全面地、正确地介绍中国玻璃纤维增强水泥科研、生产和应用方面的状况, 并按抗碱玻璃纤维增强低碱度硫酸盐水泥的技术构思进行撰写和选编。全书共分 4 部分: 第一部分是关于耐久性的科学研究; 第二部分是低碱度水泥的生产和性能; 第三部分是抗碱玻璃纤维的生产和性能; 第四部分是玻璃纤维增强水泥 (GRC) 性能和 GRC 制品及其生产技术。本书可供建材与建筑专业的生产企业、科技企业和工程企业广大职工, 以及高等院校及中等专业学校师生阅读。

中国玻璃纤维增强水泥

王燕谋 编著

曹永康 杨梦初 崔 琪 审校

责任编辑 赵从旭

封面设计 晓 梦

*

中国建材工业出版社出版

(北京海淀区三里河路 11 号 100831)

新华书店总店北京发行所发行 全国各地新华书店经销

北京丽源印刷厂印刷

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 21 字数: 476 千字

2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—2000 册 定价: 39.00 元

ISBN 7-80090-986-7/TU·261

序 言

中国玻璃纤维工业是在 20 世纪中叶开始发展起来的。随着玻璃纤维产品问世, 大约在 1957 年底, 中国建筑材料科学研究院前身建工部水泥研究院开始研究玻璃纤维增强水泥 (GRC) 混凝土。当时开展该项研究的单位还有中国科学院、清华大学和南京建筑工程公司等。从水泥研究院玻璃纤维混凝土组编著的《玻璃纤维混凝土》一书中了解到, 那时研究 GRC 所用玻璃纤维是中碱纤维和无碱纤维; 所用水泥为普通的硅酸盐水泥; 应用研究方向主要是用玻璃纤维代替钢材制作建筑构件梁、柱和楼板, 以及水泥船等。

1958 年, 玻璃纤维混凝土经短期试验后便在全国大量推广。不久, 即发现其后期强度急剧下降, 耐久性问题非常突出, 导致建工部于 1961 年发出通告, 禁止玻璃纤维混凝土在各种建筑中推广。从此, 中国 GRC 推广工作中断, 研究工作也基本停止。

1968 年, 英国建筑研究所与皮尔金顿兄弟玻璃公司合作开发成功抗碱玻璃纤维, 其品牌号为 Cem-Fil。此后, 日、美、德、法和意大利等国纷纷购买英国抗碱玻璃纤维专利, 在世界范围内形成 GRC 开发热潮。

在国际上 GRC 开发热潮的影响下, 我国已停止多年的 GRC 开发工作于 70 年代中期重新启动。各研究单位选用了不同的技术方案: 如耐碱树脂被覆玻璃纤维增强硅酸盐水泥、玄武岩纤维增强硅酸盐水泥等。1974 年, 中国建材研究院也再次开始研究 GRC, 在王燕谋的技术决策下, 选择了与国内外各单位都不同的技术路线, 采用抗碱玻璃纤维增强低碱度硫铝酸盐水泥, 即后来被曹永康称谓的“双保险”技术路线, 出色地解决了耐久性问题, 从而促使中国 GRC 产业顺利形成和发展。

1982 年, 英国公布抗碱玻璃纤维增强硅酸盐水泥 10 年大气暴露的老化试验结果, 认为其耐久性仍有问题, 使国际上一度很热的 GRC 市场陷入低谷。近 10 多年来, 通过硅酸盐水泥改性和进一步提高玻璃纤维耐碱性等技术措施, GRC 耐久性得到改善, 世界各国 GRC 产业相应地得到稳步发展, GRC 市场也逐渐复苏。

在这样的国际背景下, 中国建材研究院所选择的技术路线充分显示其优越性, 抗碱玻璃纤维增强低碱度硫铝酸盐水泥制品耐久性指标达到了世界领先水平。由于坚持实施这条技术路线, 中国 GRC 产业在近 20 年来得以持续、稳定发展。现在, 中国 GRC 企业有 500 余家, 已开发出的 GRC 产品约有 50 种, 其中近期发展较快的 GRC 内隔墙板年产量已达 1500 万 m^2 。

中国 GRC 产业的创建和发展是全国有关单位共同努力的结果。不可否认, 中国建材研究院为此作出了重大贡献, 经历了几代人 40 多年坚韧不拔地辛勤耕耘, 使 GRC 科研工作一步步走向成功, 并在中国大地上开花结果。

新中国水泥混凝土与制品科学奠基人和技术开拓者 吴中伟 院士于 50 年代就发起和指导玻璃纤维增强水泥的研究。在他指导下, 薛君环等通过大量试验阐明了中碱玻璃纤维增强硅酸盐水泥强度下降机理, 认为是水泥水化时析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对玻璃纤维产生了严重侵

蚀作用。在这基础上,他们提出了采用矾土水泥、矿渣水泥等低碱度水泥来制造 GRC 制品的技术措施。这些结论至今看来仍是正确的,对 GRC 的研究工作无疑地发挥了指导性作用。正如《玻璃纤维混凝土》一书所述:“玻璃纤维水泥是新型匀质材料,具有很好抗弯性能,极适用于制造薄壳结构。”该论述为 GRC 的应用研究指明了方向。中国建材研究院于 50 年代开始的 GRC 研究工作,虽然到 60 年代初由于耐久性问题而中断,但为以后 GRC 的研究与开发积累了经验,打下了工作基础。在该科研工作阶段所积累的知识,深深地凝聚在中国建材研究院所创的 GRC 科研成果之中。

70 年代中期,中国建材研究院玻璃纤维室开始研究抗碱玻璃纤维;水泥物化室开始研究硫铝酸盐水泥。随着这些科研工作取得进展,王燕谋提出抗碱玻璃纤维增强硫铝酸盐水泥的技术构思,并组织陆惠棠等按此构思进行科学试验,取得了重大技术突破。试验结果表明,低碱度的硫铝酸盐水泥与抗碱玻璃纤维匹配可大大提高制品耐久性,试件的强度保留率达到当时国内外前所未有的先进水平。后来,曹永康通过老化对比,预测出抗碱玻璃纤维增强低碱度硫铝酸盐水泥的使用安全期超过 100 年。从此,中国 GRC 开发工作走上了成功之路。可以认为,薛君珩等关于 GRC 强度下降机理的论说是 GRC 开发成功的科学基础,王燕谋、陆惠棠和曹永康等关于抗碱玻璃纤维增强低碱度硫铝酸盐水泥具有良好耐久性的试验结果则是中国 GRC 开发成功和持续、稳定发展的技术基础。

GRC 耐久性问题的突破,促进了中国建材研究院对抗碱玻璃纤维的加速开发。该院玻璃纤维室在不能购买外国专利的条件下,依靠自身力量在我国最早研究成功抗碱玻璃纤维,开发出包括配方、工艺、设备、浸润剂和纤维制品等成套技术,用该技术已建成多条生产线,进行大批量连续生产,满足了 GRC 制品发展的需要。杨梦初领导了抗碱玻璃纤维的研究与开发工作,所得科技成果不仅为中国 GRC 产业发展作出了贡献,而且填补了中国玻璃纤维制品目录中的空白。

GRC 耐久性问题的突破,提出了进一步研制 GRC 专用硫铝酸盐水泥的课题。中国建材研究院许温蓓等在硫铝酸盐水泥基础上开发出 I 型低碱度硫铝酸盐水泥,苏慕珍等又开发出该水泥的改进型,即低碱度硫铝酸盐水泥。

GRC 耐久性问题的突破为 GRC 制品提供了可靠的基本性能保证,必然地迎来 GRC 的开发和推广高潮。曹永康领导了 GRC 制品及其生产技术的研究开发和推广工作,取得了很大成功。中国建材研究院与有关单位合作开发出的 GRC 制品广泛应用于建筑工程、土木工程、农牧渔业工程和环境艺术工程等,还开发出各种 GRC 成型工艺和成套设备,使 GRC 制品能大批量连续生产。

70 年代以来,王燕谋、汪宗荣等作为研究院与部门领导曾组织和支援的中国 GRC 开发工作。当前,曹永康、崔琪作为 GRC 协会领导者,正在和其他同志一起,继续积极推进 GRC 开发工作,并已取得空前业绩。这说明,中国 GRC 产业后继有人,必将更加繁荣昌盛,编著者为此感到无比欣慰。

然而,长期以来在 GRC 产业发展中一直存在着一些令人极为忧虑的问题。有些企业不能按照技术要求生产玻璃纤维和水泥,在 GRC 产品制作过程中滥用原材料,具体表现在:

- (1) 降低抗碱玻璃纤维中 ZrO_2 含量;
- (2) 低碱度硫铝酸盐水泥质量不稳定;

(3) 用一般中碱玻璃纤维代替抗碱玻璃纤维;

(4) 用普通的硅酸盐水泥代替低碱度硫铝酸盐水泥。

另一方面的问题是有些企业 GRC 制品生产机械化水平低,基本上都是手工作业,加上不严格按照技术规程操作,造成出厂产品质量低下。

上述问题所产生的后果是降低 GRC 耐久性,缩短建筑物寿命,给社会造成经济损失,同时影响 GRC 声誉,阻碍其进一步推广,这是当前中国 GRC 产业发展中面临的严重问题。为解决这些问题,必须从多方面采取措施,包括制订技术法规、行政立法、质量监督、职工培训、加速技术进步和深入开展社会宣传等等。

为全面地、正确地介绍中国 GRC 科研、生产和应用方面的状况。本书按抗碱玻璃纤维增强低碱度硫铝酸盐水泥的技术构思进行撰写和选编。全书共分四部份,第一部份是耐久性的科学研究,第二、三部份分别是低碱度硫铝酸盐水泥与抗碱玻璃纤维的生产和性能,第四部份是 GRC 性能和 GRC 制品及其生产技术。除第三部份由杨梦初审校外,全书都由曹永康和崔琪审校。

在编写过程中,曹永康、崔琪、杨梦初、陆惠棠、陈鹤云和李绍政等同志提供了宝贵资料,曹永康、崔琪和杨梦初同志对全书内容提出了许多正确意见,在此,谨向他们表示深切的谢意。

编著者希望通过本书的出版能有助于推进中国 GRC 产业健康地、顺利地发展。编写中难免有错,望读者批评指正。

编著者

2000 年 3 月 5 日

目 录

序言	(1)
----------	-----

第一部分 耐久性

关于中国玻璃纤维增强水泥耐久性的科学研究	王燕谋(3)
玻璃纤维在水泥中的侵蚀机理与防止侵蚀的途径	薛君珩 王 赞 阎家骏(6)
玻璃纤维增强低碱度水泥的研究	陆惠棠 宋 颖 王燕谋(22)
低碱度水泥对玻璃纤维作用机理的研究	薛君珩 张丕兴 许温葭 卢保山(27)
含锆玻璃纤维耐碱机理的研究	杨梦初 江美莲 张 辉 沈丽华(40)
稀土氧化物对抗碱玻璃纤维耐腐蚀性能的影响	杨梦初 沈丽华 穆素芬(47)
抗碱玻璃纤维增强硫铝酸盐低碱度水泥的耐久性	曹永康(53)

第二部分 低碱度水泥

关于低碱度水泥的发展	王燕谋(63)
快硬硫铝酸盐水泥生产和主要性能	王燕谋 苏慕珍 张 量(69)
I 型低碱度水泥的研究与应用	许温葭 卢保山 薛君珩 张丕兴(81)
用低碱度水泥制作 GRC 的研究	崔 琪 卢保山(88)
低碱度硫铝酸盐水泥	王燕谋 李绍政 苏慕珍 徐井军 张凤琴(94)
低碱度硫铝酸盐水泥研究报告	中国建筑材料科学研究院(98)

第三部分 抗碱玻璃纤维

关于我国抗碱玻璃纤维的技术进展	杨梦初 王燕谋(109)
抗碱玻璃纤维的研制	杨梦初 江美莲 肖明祥 刘荣宝(114)
抗碱玻璃纤维电熔池窑拉丝技术	杨梦初 刘荣宝 蒋立钦 柯艾立 穆素芬 杨治齐 李俊岳(125)
抗碱玻璃纤维浸润剂的研制	蒋立钦 丰淑英(133)
水分散抗碱纤维及应用	蒋立钦(138)

第四部分 玻璃纤维增强水泥 (GRC)

关于中国玻璃纤维增强水泥的技术开发	王燕谋 曹永康 崔 琪(147)
GRC 制品在中国的发展	曹永康(158)
试论我国 GRC 工业的特色与现状	沈荣熹(166)
玻璃纤维水泥	王燕谋 陆惠棠(170)
抗碱玻璃纤维增强硫铝酸盐型低碱度水泥的力学性能研究报告 (摘要)	

.....	中国建筑材料科学研究院水泥所(172)
国际 GRC 制品行业的现状与动向	沈荣熹(178)
自应力玻璃纤维混凝土与自应力玻璃纤维水泥 (研究小结)	曹永康(189)
GRC 外墙板的设计研究	朱松超 杨志毅(195)
雷诺 GRC 平板及其制造技术	雷新忠 雷新海(205)
GRC 内保温板的研究	中国建筑材料科学研究院房建所(209)
GRC 外保温板的研究	宋 冶(214)
轻质 GRC 多孔墙板的研究与实践	曹永康(225)
GRC 网架屋面板及其它承重构件的研制	王书耀(234)
纤维增强水泥屋面板的生产及其在一汽高尔夫轿车厂房上的应用	
.....	吉林省第一建筑公司构件厂(238)
GRC——艺术家宠爱之材	曹永康(241)
GRC 浮雕	徐德清 马满苏(243)
GRC 变压式通风道	王 瑾(246)
GRC 粮仓	崔 琪(249)
玻璃纤维增强膨胀水泥 (GREC) 屋面防水层	
.....	中国建筑材料科学研究院中研益工程技术开发中心(260)
中国 GRC 及其制品	曹永康(264)
GRC 喷射设备——LSB1.2 型螺杆式砂浆泵的推广与应用	
.....	漯河市建筑工程机械厂(271)
新型 GRC 喷射成型设备	崔 琪(273)
纤维增强水泥制品预拌泵注新工艺设计及其控制系统的研究	
.....	祁振庆 蒋云强(276)
LC 型轻质高强多孔墙板及挤出成型机	曹永康 柳毓源(284)
MANA-01 布网式机动成组立模	鲍 威(289)
GRC 轻质多孔隔墙板生产工艺浅析	陈鹤云(297)
GRC 轻质多孔隔墙板成组立模生产工艺简介	
.....	陈鹤云 徐亚萍 刘光华 王志新(300)
成组立模流水线生产 GRC 空心轻质隔墙板工艺实践	乔望安(304)
雷诺 GRC 夹芯板及其制品技术	雷新忠 雷新海(307)
采用短切纤维预拌泵注工艺实现 GRC 轻板工业化生产	祁振庆(311)
轻质墙板接缝开裂问题的研究	宋 冶(313)
解决 GRC 轻板墙体表面开裂难题的新方法	陈永忠(316)
GRC 墙板接缝裂纹问题的分析与控制	戎品寅 刘顺学(321)

第一部分 耐久性

关于中国玻璃纤维增强水泥耐久性的科学研究

王燕谋

中国玻璃纤维增强水泥这一新材料的发展,可以说是一个不断进行科学研究和技术开发的过程,而结合国情的科研与开发又使中国玻璃纤维增强水泥产业的形成具有自己的特色。众所周知,科学研究是技术开发的基础,它对中国玻璃纤维增强水泥工业的成功发挥了关键性作用。玻璃纤维增强水泥科学研究的内容有许多方面,其核心是耐久性问题。本文着重论述围绕耐久性问题而开展的玻璃纤维增强水泥的科研概况。

20 世纪 50 年代末我国开发玻璃纤维增强水泥未获成功的主要原因是该材料后期强度下降问题无法解决,也就是耐久性问题过不了关。当时中国建筑材料科学研究院薛君环等^[1]围绕这一问题开展了玻璃纤维与水泥浆体相互作用的物化理论研究。他们在研究中发现,中碱玻璃纤维强度在蒸馏水和石膏溶液中初期略有下降,之后便稳定下来,不再降低;在 NaOH 水溶液中初期下降平缓,5d 以后下降趋势明显加剧,到 14d 保持原始强度的 30%;在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中强度下降情况则完全不同,初期便迅速下降,5d 后仅保持原始强度的 10%;在硅酸盐水泥水化溶液中纤维强度下降曲线与在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的相似,也是在初期即急剧下降,5d 后只保持很低的数值。根据示踪原子吸附试验、X 射线分析、差热分析和化学分析等实验结果,他们认为,硅酸盐水泥在水化过程中析出大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,它与玻璃纤维中 SiO_2 发生不可逆化学反应,生成新的化合物——水化硅酸钙,从而破坏了玻璃结构,使纤维开始变脆,以后便丧失强度。此外中碱玻璃纤维和硅酸盐水泥遇水后自身所含 Na^+ (K^+) 离子都进入水化溶液,这些离子加速了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对玻璃结构的破坏过程。因此,薛君环等同志作出结论:中碱玻璃纤维增强硅酸盐水泥材料耐久性无法过关的主要原因是水泥中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对纤维的侵蚀作用。根据这一理论,他们提出了采用矾土水泥和纤维表面涂层等防止侵蚀的技术措施。

薛君环等同志在 60 年代初提出的硅酸盐水泥对中碱玻璃纤维的侵蚀机理,至今看来仍是正确的,具有指导意义。他们提出的防止侵蚀措施,虽然未能在实践中采用,但对后来的发展很有启发。可以认为,薛君环等同志的实验结论是中国 GRC 开发的理论基础。

20 世纪 60 年代中期,英国马容达 (Dr. Majumder) 发明含锆抗碱玻璃纤维,代号为 Cem-Fil 纤维,其耐碱性比一般玻璃纤维有较大提高,与硅酸盐水泥匹配后的试件耐久性也有所改善,但长期强度仍要下降,当时英国有关当局曾作出决定,玻璃纤维增强水泥材料只限于非承重建筑结构。对于抗碱玻璃纤维的耐碱机理,许多学者曾作过研究,提出了不同看法,例如日本井上耕作等人认为,含锆玻璃纤维在水泥水化溶液中在表面会形成保护膜,从而降低侵蚀速度,相应地延长纤维寿命。

马容达的发明虽然未能完全解决玻璃纤维耐碱侵蚀问题,但对世界范围内玻璃纤维增强水泥材料的开发和应用是一个很大推动,使该材料开始进入实用阶段。

20 世纪 70 年代中期, 本文作者提出和确立了抗碱玻璃纤维增强硫铝酸盐水泥的技术路线。陆惠棠等^[2]的实验数据表明, 国产 13[#] 抗碱纤维增强 J 型低碱度硫铝酸盐水泥试件, 在 50℃ 湿热蒸汽中养护 1 年后, 其净抗弯荷载保留率为 95.2%。更有意义的是, 从 180—360d 之间抗弯荷载变化基本上在一条水平线上, 纤维强度变化在 180d 以后已经稳定, 这些数据说明了 13[#] 抗碱纤维增强低碱硫铝酸盐水泥的耐久性远优于当时国际上已推广的 Cem-Fil 抗碱纤维增强硅酸盐水泥。在陆惠棠等工作基础上, 曹永康^[6]通过老化对比试验得出, 抗碱玻璃纤维增强低碱硫铝酸盐水泥使用安全期超过 100 年。从此中国玻璃纤维增强水泥的开发工作走上了成功之路。

近 20 多年来, 国内外学者在提高纤维耐碱性和降低水泥碱度方面做了多种技术探索。然而, 抗碱纤维增强低碱度硫铝酸盐水泥的技术路线至今已成为中国玻璃纤维增强水泥产业不可动摇的技术基础, 在国际上也已被公认为一种有效的、具有很好前景的技术措施。

薛君环等^[3]在陆惠棠等人的工作基础上于 20 世纪 70 年代末研究玻璃纤维增强水泥专用的低碱度硫酸铝酸盐水泥, 同时研究了该种水泥对玻璃纤维的侵蚀机理。根据研究结果, 他们认为: 低碱度水泥对玻璃纤维的侵蚀, 以化学侵蚀为主, 物理侵蚀为辅; 在纤维侵蚀过程中, 外因是水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水, 内因是 Na^+ 离子和玻璃结构。在研究低碱度水泥对中碱玻璃纤维化学侵蚀的过程中证实, 低碱水泥中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量较少, 它对玻璃纤维的侵蚀作用比硅酸盐水泥要小得多, 在这种情况下, Na^+ 离子和水等对玻璃纤维的侵蚀作用相对地被突出起来, 但其侵蚀速率要比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 慢得多。他们在实验中还观察到, H-70 型低碱度水泥浆体对中碱玻璃纤维的侵蚀已经接近石膏浆体或蒸馏水对玻璃纤维的侵蚀。根据这些观察结果认为, 在低碱度水泥对玻璃纤维侵蚀作用很低的情况下, 在实用中如何减少游离水对玻璃纤维的侵蚀, 是提高玻璃纤维水泥材料耐久性的重要课题。

薛君环等的研究工作, 从微观角度证实低碱度硫铝酸盐水泥对玻璃纤维的侵蚀作用比硅酸盐水泥大大减弱了, 这为发展玻璃纤维增强水泥新材料中采用低碱度硫铝酸盐水泥建立了理论依据。

70 年代中期中国建筑材料科学研究院玻璃纤维室开始研究抗碱玻璃纤维, 1985 年杨梦初等^[4]发表了含锆玻璃纤维抗碱机理研究报告。在试验中他们所用主要原材料是 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 系统的 R_{13} 型抗碱玻璃纤维和 I 型低碱度硫铝酸盐水泥, 通过扫描电镜和红外光谱等微观分析观察到, 含锆玻璃纤维的抗碱性比中碱玻璃纤维和无碱玻璃纤维都要好得多。在表面分析中观察到, R_{13} 玻璃纤维在 I 型低碱水泥水化溶液中在自己表面发生锆、钛离子富集并形成锆、钛离子的混合薄膜, 该薄膜阻止了碱的进一步侵蚀, 使本身的耐碱性提高。

杨梦初等的研究结果从微观角度阐明了耐碱玻璃纤维抵抗水泥碱侵蚀的能力比一般玻璃纤维大大提高了, 这就为推广玻璃纤维水泥新材料时采用国产抗碱玻璃纤维创立了理论基础。

20 世纪 90 年代初, 杨梦初等^[5]还研究了稀土氧化物对抗碱玻璃纤维耐腐蚀性能的影响, 他们发现稀土离子的高场、高配位及积聚的作用促使玻璃结构密实化, 从而改善玻璃纤维的耐碱性。而且, 其改善的程度与稀土氢氧化物溶度积密切相关。在微观分析中还观察到在玻璃纤维表面形成一层富钛、镧、锆的难溶层, 并强有力地吸附着碱土金属离子, 使

玻璃结构更加密实，能抑制碱离子的进一步侵蚀，提高了玻璃纤维的耐碱性。这些研究结果为开发耐碱性更好的新型抗碱纤维指出了方向。

综上所述可以清楚地看出，中国玻璃纤维增强水泥新材料的发展是建立在扎实的理论基础之上，因此必然是可靠的、持久的和先进的，有着十分光明的前景。

参 考 文 献

- 1 薛君环，王赞，阎家骏．玻璃纤维在水泥中的侵蚀机理与防止侵蚀的途径．1961年水泥学术会议论文集．1961
- 2 陆惠棠，宋颖，王燕谋．玻璃纤维增强低碱度水泥的研究．硅酸盐学报．1981，9（4）
- 3 薛君环，张丕兴，许温霞，卢保山．低碱度水泥对玻璃纤维作用机理的研究．中国建材研究院水泥研究所研究报告．1979
- 4 杨梦初，江美莲，张辉，沈丽华．含锆玻璃纤维耐碱机理的研究．硅酸盐学报．1987，15（1）
- 5 杨梦初，沈丽华，穆素芬．稀土氧化物对抗碱玻璃纤维耐腐蚀性能的影响．硅酸盐通报．1993，（5）
- 6 曹永康．抗碱玻璃纤维增强硫铝酸盐低碱度水泥的耐久性．1985年北京国际水泥与混凝土学术会议论文集（下册）．1985

玻璃纤维在水泥中的侵蚀机理 与防止侵蚀的途径

薛君玕 王 赞 阎家骏

玻璃纤维是近 20 年来开始生产的一种新的人造无机纤维。由于原料来源广阔,便于大量生产,并具有抗拉强度高,重量较小和绝缘、隔热隔音较好等性能^[1,2],因此用途很广,发展迅速。第二次世界大战以后,在前苏联、美国、联邦德国等国家的生产量显著增长,到 1958 年,世界总产量已达 50 万 t,玻璃纤维制品也已有 4000 余种,在国民经济的主要部门均被采用。

自 1958 年以来,国内有不少研究单位对采用玻璃纤维代替钢筋作为混凝土配筋材料进行了大量研究工作。试验结果表明,在短期内玻璃纤维混凝土的力学性能很好,不亚于钢筋混凝土^[3,4],但后期强度显著下降。因此,了解强度下降的原因,以及采取措施来防止强度下降就成为人们所关心的问题。我们从 1958 年开始,对玻璃纤维在水泥中的侵蚀作用,作了比较系统的试验。经过三年的研究已探明水泥对玻璃纤维的侵蚀情况和侵蚀机理,并提出了防止玻璃纤维侵蚀的途径。本文将着重介绍这方面的成果。

一、硅酸盐水泥对玻璃纤维的侵蚀作用

研究工作从两方面进行:一方面,对水泥水化溶液中浸渍的玻璃纤维和制成的玻璃纤维水泥筋的物理力学性能进行了大量的试验,并对玻璃纤维水泥筋和混凝土构件的耐久性能,进行了长期的观察和试验;另一方面研究了玻璃纤维在水泥中的侵蚀因素和侵蚀过程。

1. 在水泥中玻璃纤维力学性能的变化

(1) 玻璃纤维在硅酸盐水泥水化溶液中性能的变化

研究了中碱玻璃纤维在 500 号普通硅酸盐水泥和 400 号火山灰硅酸盐水泥水化溶液中的侵蚀情况,发现其抗拉强度降低很多,脆性显著增大。

试验方法是取 1000cm 玻璃纤维(平均直径在 20—25 μ m 范围内),放在 200ml 的三角瓶中,加入 100ml 水泥水化溶液,分别在 90℃(高温快速)和 20℃下养护,在不同龄期,取出纤维进行直径、抗拉强度、相对脆度的测定和显微镜观察等试验,侵蚀溶液过滤后,进行化学分析。

试验用的水泥水化溶液,是以 1:1 水灰比配成的水泥浆,搅拌 30min 后,用真空泵抽气过滤而得。试验所用玻璃纤维具有普通窗玻璃的成分(含碱 14%左右),所得主要试验结

• 原载:《1961 年水泥学术会议论文集》。

果如下：

1) 纤维抗拉强度的变化

抗拉强度是玻璃纤维的主要力学性能之一，在 90℃水泥水化溶液中侵蚀 12h，纤维的强度就降低了 50％以上，24h 便完全失去强度（表 1-1，图 1-1）。在常温下侵蚀 90d，强度已降低一半以上，到 270d 强度的绝对值已经很小了（图 1-2），而且仍有继续下降的趋势。由此可以看出，硅酸盐水泥水化溶液对玻璃纤维的侵蚀作用是相当严重的。

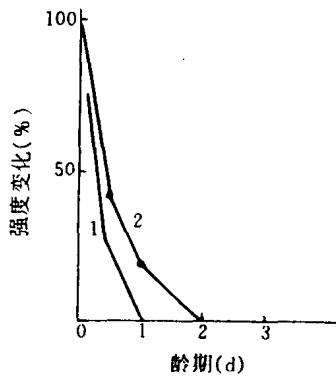


图 1-1 90℃下水泥水化液中侵蚀的普通玻璃纤维的强度变化率
1——普通硅酸盐水泥水化溶液；
2——火山灰硅酸盐水泥水化溶液

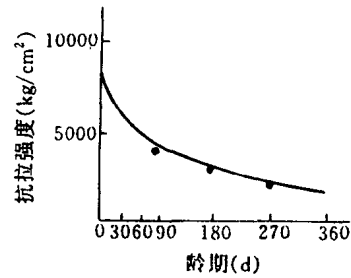


图 1-2 玻璃纤维在常温下(20℃)在硅酸盐水泥水化液中强度的变化

2) 纤维脆度的变化

将玻璃纤维弯成圆圈，同时轻拉纤维的两端，观测其断裂时圆圈的直径大小，作为纤维相对脆度的测定方法。测定的结果表明，90℃下侵蚀 12h 和常温侵蚀 90d 的玻璃纤维的脆度，比原纤维增加了一倍。90℃下 24h 和常温 180d 侵蚀后纤维变得非常脆了，轻轻一触即断，已不能进行测量。我们认为玻璃纤维的变脆是玻璃纤维在混凝土构件中后期抗冲击性能差的原因。

3) 纤维平均直径的变化

经过水泥水化溶液侵蚀的玻璃纤维，直径变大（表 1-1）。我们用显微镜观察了侵蚀后的纤维，发现纤维的表面变得粗糙不平，有一层白色壳状物包在纤维的周围。这层壳状物

表 1-1 玻璃纤维在 90℃硅酸盐水泥水化溶液中的侵蚀情况

水泥名称	期 龄 试验项目	原 始			0.5d			1d			2d		
		直径	荷载	强度	直径	荷载	强度	直径	荷载	强度	直径	荷载	强度
		(μm)	(g)	(kg/cm²)	(μm)	(g)	(kg/cm²)	(μm)	(g)	(kg/cm²)	(μm)	(g)	(kg/cm²)
500 号 普通 硅酸盐水泥	测定值	22.75	20.43	5025	23.95	6.23	1385	22.8	0	0	24.5	0	0
	(%)		100	100	+5.38	19.4	27.5	+2.2	0	0	+6.31	—	—
400 号 火山 灰水泥	测定值	21.14	24.27	6820	24.15	12.65	2760	25.6	6.48	1269	25.75	0	0
	(%)		100	100	+12.9	52.2	40.5	+19.3	28.28	18.5	+20.3	0	0

受到外力作用时很容易脱落，其折光率 $N=1.454\pm0.003$ 。

4) 侵蚀溶液成分变化

硅酸盐水泥水化溶液，经放入玻璃纤维 90℃ 下 24h 后，CaO 的浓度由 1838mg/L 降到 400mg/L 左右。K₂O 和 Na₂O 的浓度略有增加，SiO₂ 变化不大。

火山灰硅酸盐水泥水化溶液，在放入玻璃纤维 24h 后，CaO 的浓度由 1876mg/L 降至 600—900mg/L 之间，以后再降至 300mg/L 左右，K₂O 和 Na₂O 的浓度略有增加，SiO₂ 变化不大。

(2) 硅酸盐水泥玻璃纤维水泥筋的力学性能试验

玻璃纤维的抗拉强度和抗冲击韧性是由玻璃纤维本身的强度及纤维与水泥之间的粘结力所决定的。通过水泥筋力学性能的变化，可以了解水泥对玻璃纤维的侵蚀作用。

1) 水泥筋的抗拉强度

采用普通硅酸盐水泥和矿渣硅酸盐水泥，制成了截面为 2cm×0.5cm 的水泥筋，于空气中养护不同期龄，进行抗拉强度试验，结果如图 1-3 所示。

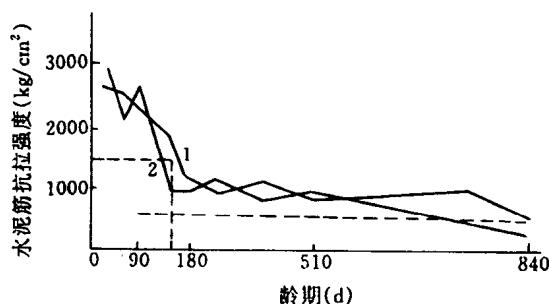


图 1-3 玻璃纤维水泥筋的强度变化

1——普通硅酸盐水泥筋；2——矿渣硅酸盐水泥筋

从图 1-3 看出，不论是用硅酸盐水泥或者用矿渣硅酸盐水泥胶结的玻璃纤维水泥筋，其抗拉强度在初期都迅速下降，到 180d 约降低了 2/3，180d 以后降低比较慢些，但是强度的绝对值已经很小了。840d 期龄的抗拉强度分别为 55.0kg/cm² 和 27.0kg/cm²，为 28d 强度的 20% 和 8.6%。这一强度基本上只是水泥本身的抗拉强度。玻璃纤维水泥筋强度的降低，说明玻璃纤维在水泥中受到严重的侵蚀，甚至完全失去其配筋的作用。

2) 水泥筋的抗冲击韧性

对玻璃纤维水泥筋进行了抗冲击性试验（摆锤法），硅酸盐水泥玻璃纤维筋，早期具有较好的抗冲击韧性，7d 为 0.34kg·m/cm²，超过木材（0.23kg·m/cm²）。后期有严重降低的现象，如普通硅酸盐水泥筋和矿渣硅酸盐水泥筋 840d 的抗冲击韧性为 0.17kg·m/cm² 和 0.13kg·m/cm²。经肉眼观察纤维的表面，生成一层白色粉状物质，失去了与水泥的粘结力。玻璃纤维水泥筋的力学性能试验，同样证明了硅酸盐水泥对玻璃纤维起着侵蚀作用，并且破坏了水泥与玻璃纤维之间的粘结。

3) 硅酸盐水泥玻璃纤维混凝土构件的长期性能试验

对北京、南京等地区各工地试制的玻璃纤维混凝土构件进行了长期性能的观察和试验，发现用硅酸盐水泥作胶结材料的玻璃纤维混凝土构件，在一年之后力学性能显著变坏，特

别突出的是抗冲击性能不好，如表 1-2 所示。

表 1-2 长期龄的玻璃纤维混凝土构件的抗冲击试验结果

地区	构件规格及编号	构件规格 (mm)	龄期 (d)	设计标号	冲击重 (kg)	高度 (cm)	次数	冲击后发生 的现象记录
北京	实心板 1	9×54×221	840	300 号	25kg 铁球	25 50	1 1	断
	空心板 2	17×54×321	840	300 号	25kg 铁球	25 50	1 1	断
南京	平板 3	7×50×168	720	200 号	40kg 钢锭	20 30	1 1	断
	钢筋混凝土板-2	8×50×200	—			25	1	有裂缝 有裂缝 裂缝宽 1mm 第四次断
						50	1	
						75	1	
						100	1	
						125	1	
						150	4	

综合上述试验结果，可以确定，硅酸盐水泥对玻璃纤维有严重的侵蚀作用，直到使玻璃纤维失去原来的性能，而且侵蚀速度是相当大的。

2. 玻璃纤维在硅酸盐水泥中侵蚀作用的研究

(1) 侵蚀玻璃纤维的主要因素

查明硅酸盐水泥在水化硬化时，那些组分对玻璃纤维有侵蚀作用，是研究侵蚀作用首先要解决的问题。

前面的试验已经证明，玻璃纤维在水泥水化溶液中侵蚀情况与在水泥浆中的侵蚀情况，基本上是一致的。这说明可以用水泥水化溶液中各组分对玻璃纤维的侵蚀情况来确定侵蚀玻璃纤维的主要原因。

我们用化学和岩相分析方法研究了水泥水化溶液的组成。从化学分析结果得知，水泥水化溶液是一种过饱和的石灰溶液，并含有一定量的碱分 (Na_2O 、 K_2O) 和硫酸盐。水泥水化溶液的化学成分见表 1-3。

表 1-3 硅酸盐水泥水化溶液分析结果 (水灰比=10)

试样编号	化学成分 (mg/L)	CaO	K_2O	Na_2O	SO_3
1		1838	1000	1600	88
2		1870	150	1500	118

将溶液于 60℃ 下烘干，在显微镜下观察，所得残渣，其主要成分是碳酸钙晶体 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与空气中 CO_2 作用而生成]，此外还发现少量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

上述试验结果表明，水泥水化溶液主要含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、一定量的碱分和少量硫酸盐。其他成分的含量甚微，估计对玻璃纤维不会有严重的侵蚀作用。

为了确定水化溶液中各个组分对玻璃纤维的作用，我们用纯化学试剂配制了与水泥水