

文章编号:1009-3087(2014)01-0177-06

聚丙烯纤维增强陶瓷模型石膏性能及机理研究

赵敏¹, 彭家惠^{1,2}, 张明涛¹, 朱登玲¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030; 2. 重庆建大建材有限公司, 重庆 400030)

摘要:系统研究了聚丙烯纤维体积掺量(V_c)及长径比(l/d)对陶瓷模型石膏工作性能、力学行为、软化系数、弯曲韧性及吸水性能的影响。研究表明: $l/d \leq 600$, $V_c \leq 0.88 \text{ kg/m}^3$ 范围内石膏浆体工作性能良好,长径比、掺量增加,浆体流动性变差,凝结时间小幅缩短;石膏硬化体力学性能受纤维影响显著,长径比、掺量增大,软化系数、弯曲韧性增强;抗折强度随纤维长径比增大而降低, $l/d \leq 600$ 时,掺量增加,抗折强度呈抛物线变化,继续增大长径比,强度逐渐降低。最佳纤维参数为 $l/d = 400$, $V_c = 0.88 \text{ kg/m}^3$ 。SEM 及孔结构微观机理分析表明:聚丙烯纤维综合改善模型石膏性能效果显著,纤维与石膏界面结合强度及在石膏基体中的分散程度是影响纤维-石膏复合材料性能的主要因素。

关键词:陶瓷模型石膏;聚丙烯纤维;工作性能;力学行为;吸水性能;影响机理

中图分类号: TQ177.3

文献标志码: A

Study on Performance Improving and Mechanism of Model-gypsum by Polypropylene Fiber

ZHAO Min¹, PENG Jia-hui^{1,2}, ZHANG Ming-tao¹, ZHU Deng-ling¹

(1. College of Materials Sci. and Eng., Chongqing Univ., Chongqing 400030, China;

2. Chongqing Jianda Construction Materials Co. Ltd., Chongqing 400030, China)

Abstract: The effects of l/d and V_c of polypropylene fiber on the working performance, mechanical behavior and water absorption of model-gypsum were presented. The result showed that when the $l/d \leq 600$ and $V_c \leq 0.88 \text{ kg/m}^3$, fiber had little influence on the fluidity of gypsum slurry, and the setting time was slightly shortened by the increasing of V_c and l/d of fiber. The mechanical properties of fiber-gypsum composite were significantly influenced by the change of l/d and V_c . Coefficient of softness and flexural toughness grew stronger with the increase of l/d and V_c . Flexural strength decreased as parabola with the increase of l/d . The best parameter of polypropylene fiber was $d = 400$ and $V_c = 0.88 \text{ kg/m}^3$. SEM indicated that polypropylene takes advantages on the improvement of model-gypsum properties. The most influence factors to composite are interface bounding of fiber-gypsum and the degree of scatter of fiber in the compound.

Key words: model-gypsum; polypropylene fiber; working ability; mechanical action; water absorption; action mechanism

卫生陶瓷器具(如马桶、浴缸)因体积庞大、构造复杂、表面光洁的特点,在工业生产中主要采用注浆工艺成型。石膏模型是注浆成型的传统模具,具有其他材料(如树脂模、钢模等)无法比拟的优点^[1-2]:资源丰富、价格低廉;凝结硬化快、吸水率高;模型尺寸稳定性好、伸缩性低;模型棱角清晰,复制线条优美;绿色环保,且具有独特的“呼吸效应”。为提高模型吃浆速率、保证陶瓷胚体质量,通常要求模型40%~55%的高气孔率^[3],且石膏模耐水性差,

长期处于潮湿复杂的浆体环境中,导致其强度剧烈下降。此外,石膏模自身为脆性材料,韧性差,使用过程中受翻转、挤压、摩擦等作用严重影响了其使用次数。因此,研究模型增强技术、改善模具韧性对提高制品质量,延长模型寿命,减少企业负担具有立竿见影的作用。

近年来,纤维增强材料成为应用研究的热点。Yazici^[4]、Bernal^[5-6]、Puertas^[7]等认为钢纤维长径比及掺量是影响纤维混凝土性能的最主要因素,可有效抑制 AASC 混凝土裂缝及基体断裂,改善材料脆性大的问题^[8-12]。李国忠等^[13-17]对纤维石膏复合材料的研究突出,先后对玻璃纤维热、酸处理,植物纤维碱性改性、聚乙烯醇包覆增强石膏基材料力学及耐水性能进行了深入研究,探索了纤维增强石

收稿日期:2013-07-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50872160)

作者简介:赵敏(1984—),女,博士生。研究方向:无机非金属。E-mail:zhaomin0916@163.com

石膏基复合材料机理;张翼等^[18]研究了水镁石纤维对石膏模凝结时间、力学性能的影响,确定了最佳纤维掺量并分析了掺量对强度影响的规律。聚丙烯纤维以其加工工艺简单、价格低廉及高强、高弹、高稳定性的优点成为继钢纤维、玻璃纤维后科学研究及应用领域的新热点。然而,迄今为止,聚丙烯纤维在石膏基材料尤其模型石膏中的研究应用甚少。作者系统研究了聚丙烯纤维掺量及长径比对石膏模型工作性能、力学性能、吸水性、饱水强度及弯曲韧性的影响,利用 SEM 电镜微观分析探索了纤维增强石膏基复合材料的作用机理,并为今后研究聚丙烯纤维增强石膏基复合材料提供了一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 原材料

材料:湖北应城玉环牌纤维建筑石膏粉,重庆新丝维聚丙烯纤维。其基本物理性能分别见表 1、2。

表 1 模型石膏粉基本物理性能

标准稠度/%	筛余量/%		初凝时	终凝时	2 h 抗折	绝干抗折
	0.15 mm	0.09 mm	间/min	间/min	强度/MPa	强度/MPa
66	0	1.2	12	18.5	2.70	5.45

表 2 聚丙烯纤维基本性能

类型	直径	长度 /	长径比	密度 /	弹性模	抗拉强	拉伸
	r/μm	mm		(g·cm ⁻³)	量/GPa	度/MPa	极限/%
PF	10	4~8	400~800	0.9	3.5	490	>15

1.2 试验方法

依照 QB/T1639—1992 标准执行。选取长径比为 400、600、800 3 种纤维,在纯石膏标稠下测量 0.44、0.88、1.32、1.76、2.2 kg/m³ 掺量下浆体扩展度;测量 (220±5) mm 扩展度下标准稠度及各掺量下凝结时间;用手先将纤维束搓开呈丝状分散,再将其均匀分布在石膏粉上,与石膏粉干拌均匀后成型 40 mm×40 mm×160 mm 试件,脱模后将试块立放,测量 2 h 抗折强度;将放置 2 h 后的试件置于 (40±4) °C 鼓风干燥箱内烘至绝干,测量其干抗折强度 (R_f (Dried))、吸水率、软化系数、弯曲韧性。

凝结时间、抗折强度依照 QB/T 1640—1992 标准执行;将绝干试件称重 m_0 ,于水中浸泡 24 h 后用湿布擦去表面水分称重 m_1 ,计算吸水率 $[(m_1 - m_0)/m_0] \times 100\%$;测量吸水 24 h 试件抗折强度 $R_f(24\text{ h})$, $R_f(24\text{ h})/R_f(\text{Dried})$ 即软化系数;弯曲韧

性采用 MEW-40 木材万能试验机测试,按照三分点加载,加荷速度 0.8 mm/min,分析荷载-挠度曲线;TESCAN 公司生产的 VEGA II LMU 钨灯丝扫描电镜分析微观形貌;美国麦克仪器公司 ASAP2020 孔隙分析仪。

2 结果与分析

2.1 纤维对浆体工作性能的影响

纤维各长径比、不同掺量下复合材料浆体扩展度如图 1 所示:相对 400、600 长径比,800 长径比纤维石膏浆扩展度降低幅度最大;400、600 长径比纤维体积掺量在 0.88 kg/m³ 范围内扩展度基本无变化,而 800 长径比时浆体流动性随纤维体积掺量增加而逐渐降低。

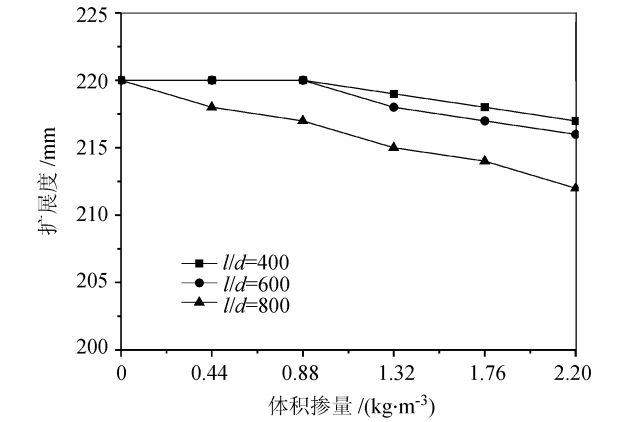


图 1 纤维对石膏浆体工作性能的影响
Fig. 1 Influence of fiber aspect ratio and content on workability

2.2 纤维对浆体凝结时间的影响

纤维石膏浆体凝结时间见图 2。

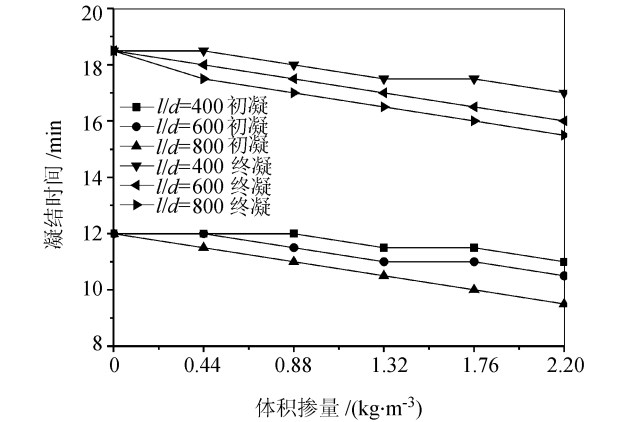


图 2 纤维对石膏浆体凝结时间的影响
Fig. 2 Influence of fiber aspect ratio and content on setting time of gypsum

400 长径比纤维对凝结时间影响较小,且 $V_c \leq 0.88\text{ kg/m}^3$ 时基本无变化;继续增加长径比及掺

量,凝结时间缩短幅度增大,800长径比纤维缩幅最明显;此结果与浆体扩展度变化相符。柔性聚丙烯纤维,表面含有羟基等活性基团,具有一定的亲水作用,从而一定程度降低了浆体的工作性能,缩短了凝结时间。

2.3 纤维对石膏抗折强度的影响

抗折强度是模型石膏主要性能指标,对模型使用寿命影响极为重要。由图3可知:纤维对石膏抗折强度具有非常显著的影响;400长径比纤维可大幅提高石膏抗折强度,且强度随掺量增加呈抛物线

增强,在0.88 kg/m³时达峰点, $R_f(2\text{ h})$ 为3.41 MPa, $R_f(\text{Dried})$ 为6.41 MPa,较空白样分别增长26.3%、18%;600长径比纤维在0.88 kg/m³掺量范围内发挥一定程度的增强作用,最高增幅为2 h增长5%,干强增长15%;而 $l/d = 800$ 时,强度随掺量增加剧烈下降;聚丙烯纤维增强模型石膏最佳参数为长径比400、体积掺量0.88 kg/m³;石膏成型2 h时内部含有大量水分,且石膏尚未完全凝结硬化,结晶不充分,因此强度低,烘干后水分大量蒸发,结晶充分且紧密搭接,因此强度大幅增加。聚丙烯纤维增强混凝土性能研究表明^[19]纤维在混凝土中的分布是由纤维的体积掺量和直径决定的,掺量超过0.2%时纤维容易成团,不易分散均匀,直径太大不易弯曲,直径太小自身容易成团。试验结果与聚丙烯纤维对混凝土影响的规律较为呼应,其影响因素同样适用于纤维石膏复合材料。

2.4 纤维对石膏软化系数的影响

石膏模为多孔材料,且长期处于潮湿的陶瓷浆环境内,石膏的溶解、浆体中硅酸钠及 Na₂CO₃ 电解质对石膏的腐蚀导致模型性能恶化。提高石膏湿态强度对提高石膏模抵抗恶劣环境作用重大。软化系数是衡量模型湿态强度保留率的重要参数,掺入纤维对提高湿强、软化系数作用非常有利,结果见图4。纤维掺量增加、长径比增大,软化系数增加;长径比越大,增长愈显著,石膏饱水湿态强度愈高。

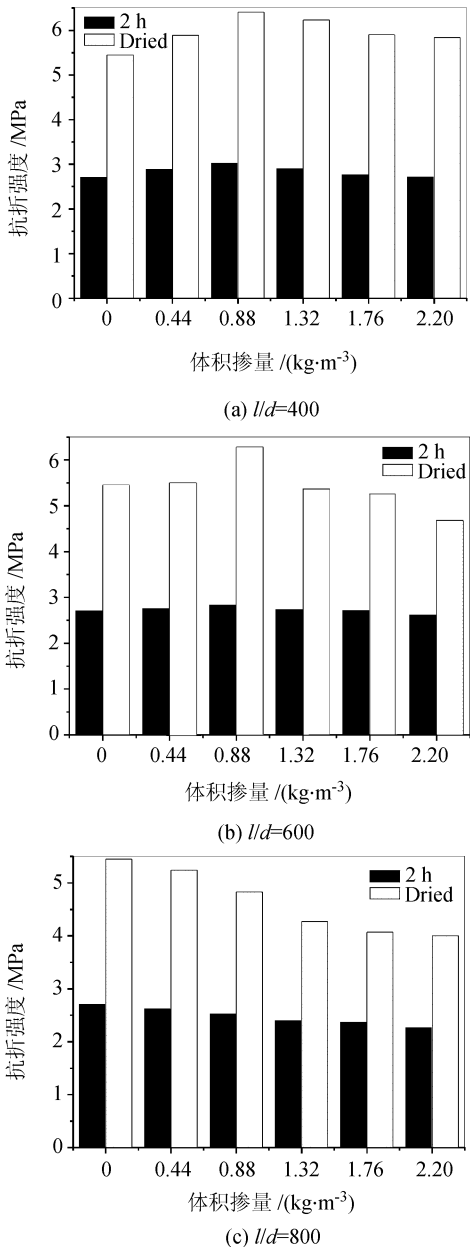


图3 纤维对石膏抗折强度的影响

Fig.3 Influence of fiber aspect ratio and content on flexural strength of gypsum

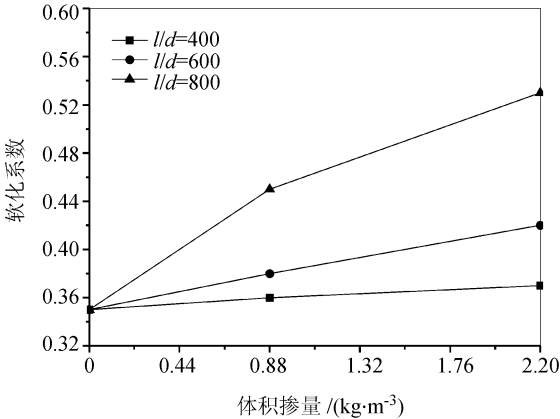


图4 纤维对石膏软化系数的影响

Fig.4 Influence of fiber on coefficient softness of gypsum

2.5 纤维对石膏弯曲韧性的影响

韧性表示材料在塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力,韧性越好,发生脆性断裂的可能性越小。图5表明:石膏抗弯强度随纤维长径比及体积掺量增多而增加;从荷载-挠度曲线的丰满程度来看,纤维长径比、掺量增加时石膏的持荷变形能力降低,基

体在受拉过程中吸收能量的能力提高,基体脆性降低,韧性增大;这是由于荷载较小时,纤维通过与基体的黏结与石膏共同承担荷载。当荷载继续增加达到石膏初始裂变时,基体出现裂缝,当纤维含量较高,长径比较大时,纤维不易从基体中拔出,跨越裂缝与界面传递能量,从而增大了石膏的断裂能,使基体韧性提高,脆性降低。

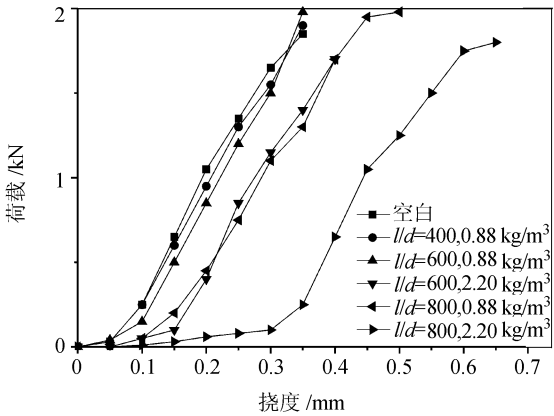


图 5 纤维石膏荷载-挠度曲线

Fig. 5 Load-deflection curves of gypsum with fiber

2.6 纤维对石膏吸水性能的影响

为提高模型吃浆、脱胚效率及陶瓷胚体质量,通常石膏模要求 30% ~ 40% 的高吸水率。图 6 表明:纤维石膏的吸水率均在 30% 以上;长径比增加提高了石膏的吸水率,且长径比越大,吸水率越大;纤维掺量增加,吸水率同样增加。

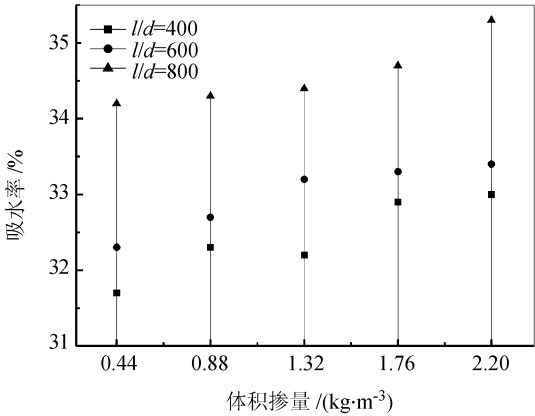


图 6 纤维对石膏吸水性能的影响

Fig. 6 Influence of fiber on water absorption of gypsum

3 纤维提高模型石膏性能机理

3.1 聚丙烯纤维对石膏晶体形貌的影响

石膏硬化体内部由大量针棒状晶体相互紧密搭接构成,研究表明针状二水石膏晶体和相关能产生有效交叉搭接的晶体,对石膏抗折强度非常重要^[20]。因此,纤维石膏硬化体内晶体结构是决定石

膏性能的重要因素,其 SEM 晶体形貌如图 7 所示。

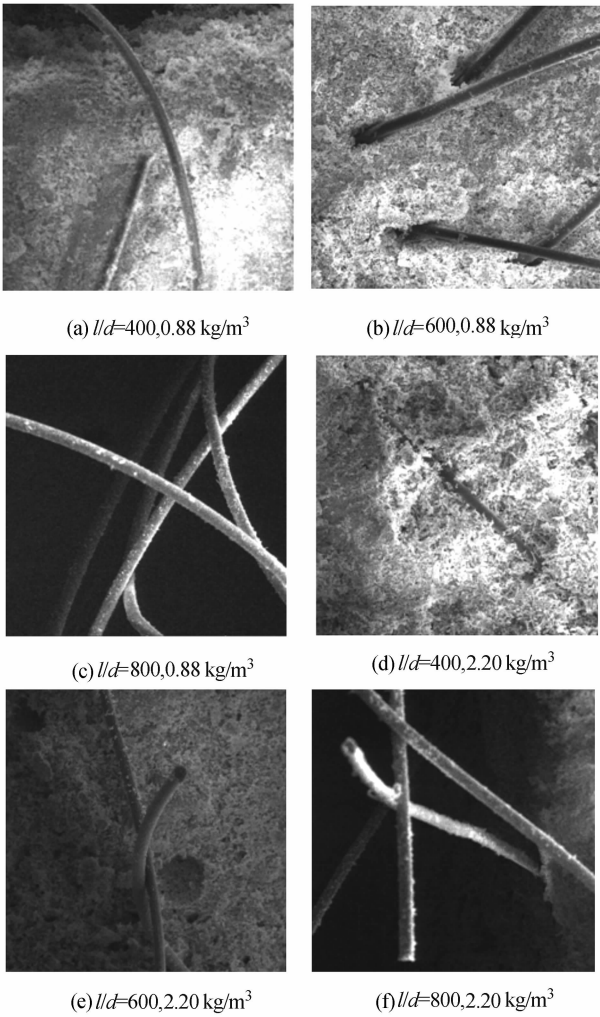


图 7 纤维石膏 SEM 电镜图片 (× 200)

Fig. 7 SEM pictures of gypsum with fiber (× 200)

聚丙烯纤维表面存在羟基等极性基团,且其自由表面相对较大,对水具有少量的吸附作用。因此,掺入纤维一定程度降低了浆体流动性,小幅缩短浆体凝结时间;且长径比越大,掺量越高,作用越明显。

研究表明石膏硬化体强度主要受可产生有效搭接晶体的影响,丝状纤维在石膏中成 3 维乱向分布,硬化体内部以晶体之间、晶体与纤维之间相互搭接存在,共同承担荷载。纤维与基体间的作用力主要有界面粘结力与机械啮合力等,如图 7 所示:聚丙烯纤维与石膏基体之间结合紧密性不高,界面处成为硬化体最薄弱环节,导致孔隙率增加。聚丙烯纤维具有良好的延性,断裂应变大,它们主要在较微观的层次上对基体增韧^[21]。当受到弯曲应力时,纤维与基体间首先发生界面黏结破坏,聚丙烯纤维沿纤维径向与基体分离,随后被拔脱并有少量断裂。聚丙烯

烯纤维虽刚性不高,传递荷载的能力差,但其吸收冲击能量的能力高,有效减少裂隙。研究表明掺入0.1%~0.2%的聚丙烯纤维可使混凝土的抗冲击力提高5倍,初裂后继续吸收冲击能量的能力分别提高2.62和3.83倍^[22]。因此,当长径比较小,且掺量较低时,纤维可均匀分布于石膏内,纤维之间基本无纠结,纤维可充分发挥其转载、吸收能量的作用,阻碍裂缝的产生、延伸,从而提高材料的抗折强度及抗弯韧性,如图7(a)、(d)所示。当纤维长径比及掺量逐渐增加时,如图7(b)、(c)、(e)、(f)或(b)、(e)、(c)、(f)对比所示:因聚丙烯纤维为柔性纤维,在浆体中的分散能力差,纤维直径越小,掺量越大,自身越容易弯曲成团,界面薄弱区域扩大、纤维交接薄弱区增多引起应力集中,且浆体对纤维的包裹覆盖率降低,从而降低了材料抗折强度,此分析与2.3、2.4、2.5节结果对应。纤维拔出前跨越裂缝传递能量,纤维交叉、搭接增强了纤维吸收能量的能力,因此材料弯曲韧性逐渐增强、脆性降低;同时纤维对基体的“加筋”作用改善了石膏饱和吸水时的湿态强度,有效延缓了模型在潮湿恶劣环境下的劣化速度。

纤维长径比及掺量增加,导致界面结合处增多,孔隙率增大,材料内部形成较多渗水毛细通道,增强了材料吸收水分的能力,对提高模型吃浆速率,增强吃浆能力非常有利。

3.2 聚丙烯纤维对石膏硬化体孔结构影响

图8为空白样及复合石膏硬化体内部孔径分布结果。

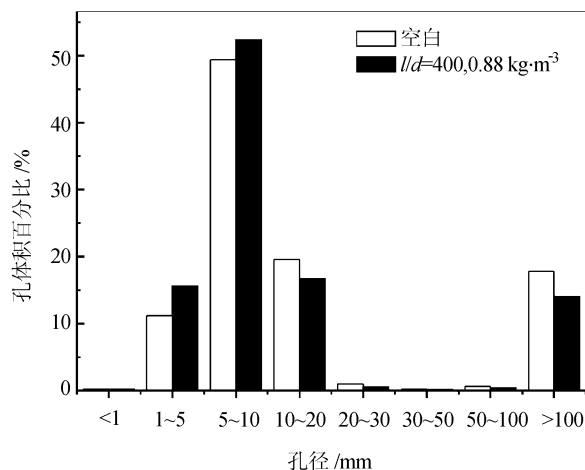


图8 纤维石膏硬化体内孔径分布图

Fig. 8 Pore distribution of gypsum compounded with PF

由图8可知:复掺PF对石膏硬化体内孔径分布产生一定的影响。空白样内以1~20 nm孔径为主,

约占75%,掺入PF后,由于石膏基体与纤维结合不够紧密,界面薄弱环节增多,导致1~20 nm孔径增多,孔径趋于细化;浆体搅拌过程中容易引入大量空气,因此硬化体内存在10%以上超大孔,而纤维的加入增加了超大气泡的排出“通道”,使超大孔径分布稍有降低;此外空白样总孔隙率约为60%,复合硬化体总孔隙率约为65%,即总孔隙率增加。该结果与2.6节中吸水率增加及3.1节中晶体形貌测试结果相一致。

4 结论

1) 纤维低长径比、低掺量($l/d \leq 600, V_c \leq 0.88 \text{ kg/m}^3$)范围内,浆体工作性能良好;长径比、掺量增加时,浆体流动性稍差,凝结时间小幅缩短。

2) 长径比为400的聚丙烯纤维可显著提高石膏强度; $l/d = 600, V_c \leq 0.88 \text{ kg/m}^3$ 时纤维具有一定的增强作用;继续增大长径比,对石膏强度产生强烈的副作用;纤维长径比、掺量增加可有效提高材料韧性;聚丙烯纤维对提高石膏湿态强度,抵抗潮湿恶劣环境有利;纤维最佳使用参数为长径比400,体积掺量为 0.88 kg/m^3 。

3) 纤维可改善复合材料吸水性能,有效提高模型吃浆性能,提高制品成型效率与质量。

4) 聚丙烯纤维高延展性能及高吸收能量的能力是改善石膏综合性能的主要因素,对延长模具使用寿命意义重大;纤维-石膏界面结合差、纤维分散能力低是高长径比、大掺量下副作用于石膏强度的主要原因,因此探求改善界面黏结程度,提高石膏分散性能的方法是进一步提高纤维石膏复合材料的重要课题。

参考文献:

- [1] Li qing. Study on the preparation, performance and application of model-gypsum[D]. Chongqing: Chongqing University, 2004. [李青. 模型石膏的制备、性能及应用研究[D]. 重庆:重庆大学, 2004.]
- [2] Fengxia. Study on the reinforcement of β -model-gypsum[D]. Nanning: Guangxi University, 2007. [丰霞. β 型模具石膏的性能研究[D]. 南宁:广西大学, 2007.]
- [3] Li Miaoliang. The relationship between porosity and physical performance of gypsum model[J]. Jingdezhen Ceramics, 1985(2): 14-15. [李妙良. 石膏模气孔率与其物理性能关系的初步探讨[J]. 景德镇陶瓷, 1985(2): 14-15.]

- [4] Yazici S, Inan G, Tabak V. Effect of aspect ratio and volume fraction of steel fiber on the mechanical properties of SFRC [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21 (6): 1250 – 1252.
- [5] Bernal S, Gutierrez R D, Delvasto S, et al. Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24 (2): 208 – 221.
- [6] Bernal S, Gutierrez R D, Rodriguez E, et al. Mechanical behavior of steel fiber-reinforced alkali-activated slag concrete [J]. Material Construction, 2009 (29): 53 – 62.
- [7] Puertas F, Amat T, Fernandez-Jimenez A, et al. Mechanical and durable behavior of alkali cement mortars reinforced with polypropylene fibers [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33 (12): 2031 – 2035.
- [8] Hannant D J. Fiber cements and fiber concrete [M]. Chichester: Wiley, 1987.
- [9] Sahmaran M, Yaman I O. Hybrid fiber reinforced self-compacting concrete with a high-volume coarse fly ash [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21 (1): 150 – 155.
- [10] Bernal S. Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24 (2): 208 – 214.
- [11] Lee B Y. Strain hardening fiber reinforced alkali-activated mortar—A feasibility study [J]. Construction and Building Materials, 2012, 37 (1): 15 – 20.
- [12] Silva F J, Thaumaturgo C. Fibre reinforcement and fracture response in geopolymeric mortars [J]. Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures, 2003, 26 (2): 167 – 72.
- [13] Li Guozhong. Study on the microstructure of the composite material by the plant fiber reinforced [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14 (3): 43 – 46. [李国忠. 植物纤维增强石膏复合材料的微观结构研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14 (3): 72 – 75.]
- [14] Li Guozhong, Yu Yanzhen. Properties study of cotton stalk fiber/gypsum composite [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33 (1): 43 – 46.
- [15] Zhan Linlin, Li Guozhong. Influence of surface treatment of glass fiber on the performance of the composite material [J]. Construction and Building Materials, 2010 (2): 52 – 54. [展琳琳, 李国忠. 玻璃纤维表面处理对石膏复合材料性能的影响[J]. 建筑砌块与砌块建筑, 2010 (2): 52 – 54.]
- [16] Wang Yuyin, Li Guozhong. Performance of corn straw fibre/desulfurization gypsum composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27 (6): 94 – 99. [王裕银, 李国忠. 玉米秸秆纤维/脱硫石膏复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27 (6): 94 – 99.]
- [17] Li Guozhong, Gao Zidong. Performance of modified crop straw fibers reinforced gypsum-based composite [J]. Journal of Building Materials, 2011, 14 (3): 413 – 417. [李国忠, 高子栋. 改性秸秆纤维增强石膏基复合材料[J]. 建筑材料学报, 2011, 14 (3): 413 – 417.]
- [18] Zhang Yi, Zhu Yingbo. Study on performance of gypsum influenced by brucite fiber [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2012 (5): 41 – 42. [张翼, 朱瀛波. 水镁石纤维对模型石膏性能影响的研究[J]. 中国非金属矿工业导报, 2012 (5): 41 – 42.]
- [19] Wang Yang. The present research condition and trend of polypropylene fiber concrete [J]. Concrete, 2004 (1): 24 – 26. [汪洋. 聚丙烯纤维混凝土的研究现状与趋势[J]. 混凝土, 2004 (1): 24 – 26.]
- [20] Jiang Wei, Fan Liying, Liu Jianfei. Effect of citric acid added to the performance of desulfurization gypsum [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28 (1): 67 – 70. [姜伟, 范立瑛, 刘健飞, 等. 柠檬酸添加方式对脱硫石膏性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28 (1): 67 – 70.]
- [21] Hua Yuan. Relationship between the mechanical properties of hybrid fiber reinforced concrete and length/diameter aspect ratio of hybrid fiber [J]. Journal of Building Materials, 2005, 8 (1): 71 – 76. [华渊. 长径比对混杂纤维增强混凝土力学性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2005, 8 (1): 71 – 76.]
- [22] Cao Cheng, Liu Jiabin. Study on the effect of polypropylene fiber on dynamic properties of concrete [J]. Concrete, 2000 (5): 43 – 45. [曹诚, 刘家彬. 聚丙烯纤维对混凝土动力学特性的影响研究[J]. 混凝土, 2000 (5): 43 – 45.]