

CEMENT PRINCIPLES OF PRODUCTION AND USE

水泥的制造 与使用

徐德龍題

Friedrich W.Locher[德] 著

汪 澜 崔源声 杨久俊 主 译

李 辉 王栋民 吴小缓 副主译

戎培康 李家和 于兴敏 主 审

中国建材工业出版社

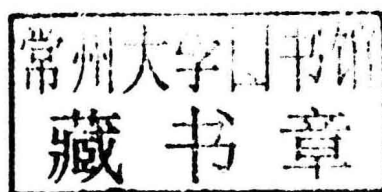
水泥的制造与使用

Friedrich W. Locher [德] 著

汪 澜 崔源声 杨久俊 主 译

李 辉 王栋民 吴小缓 副主译

戎培康 李家和 于兴敏 主 审



中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

水泥的制造与使用 / (德) 劳赫 (Locher, F. W.) 著;
汪澜, 崔源声, 杨久俊译. —北京: 中国建材工业出版社, 2017. 1

书名原文: Cement principles of production and
use

ISBN 978-7-5160-1372-4

I. ①水… II. ①劳… ②汪… ③崔… ④杨… III.
①水泥—生产工艺—研究②水泥—应用—研究 IV.
①TQ172

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 024440 号

内 容 简 介

本书旨在为水泥行业、机械制造、建筑行业、材料测试、环境保护等领域的化学专家、物理学家、工程师和技术人员提供工作中所必需的水泥化学知识。

本书主要从水泥的分类、历史、熟料、主要成分、粉磨、水泥生产中的环境保护、水泥硬化、硬化水泥浆体的组成和性能、特种水泥、水泥和混凝土的环境相容性等方面进行阐述。

水泥的制造与使用

Friedrich W. Locher [德] 著

汪 澜 崔源声 杨久俊 主 译

李 辉 王栋民 吴小媛 副主译

戎培康 李家和 于兴敏 主 审

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 28

字 数: 470 千字

版 次: 2017 年 1 月第 1 版

印 次: 2017 年 1 月第 1 次

定 价: 258.00 元

著作权合同登记图字: 01-2016-3399 号

本社网址: www.jccbs.com 微信公众号: zgjcgycbs

广告经营许可证号: 京海工商广字第 8293 号

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。联系电话: (010)88386906

专家审译委员会

名誉主任:徐德龙

主任:狄东仁 徐洛屹

副主任:田 键 崔素萍

委员:(按姓氏拼音排序)

陈智丰	陈延信	程 伟	程佩福	陈晓东
曹红红	冯绍航	方艳欣	顾金土	郝利炜
蒋永富	兰明章	凌庭生	李 江	李应权
吕裕清	刘姚君	马军涛	宁 夏	彭春艳
孙继成	邵 升	田桂萍	王莎莎	王子明
王 政	王亚丽	王雪平	王 硕	吴 颖
徐 荣	谢克平	杨 康	俞卫良	张文生
周 伟	张 迪	张洪滔		

主 译:汪 澜 崔源声 杨久俊

副主译:李 辉 王栋民 吴小媛

主 审:戎培康 李家和 于兴敏

中文版前言

德国劳赫教授编著的《水泥的制造与使用》一书,具有广泛的国际影响,受到业界同仁的一致认可和赏识。为此,在获得国际水泥杂志主编戴克思博士(Dr.Stefan Deckers)及其所属出版公司(Verlag Bau+Technik GmbH)的授权许可下,我们几年前组织了行业力量对本书进行了中文版的翻译工作。

很遗憾,由于各方面原因,中间出现了许多耽搁,组织的翻译和校对历时多年,终于将此书翻译、校对和审阅完成。由此造成的长时间等待和损失,作为主要负责人,我深感歉疚!

中文版的组织翻译工作,主要由西安建筑科技大学李辉教授和陈延信教授及其研究生、哈尔滨工业大学李家和教授及其研究生,以及中国矿业大学王栋民教授及其研究生完成。之后,第一、二章由北京工业大学兰明章老师校对;第三章由哈尔滨工业大学李家和老师校对;第四章由北京工业大学崔素萍老师校对;第五章由中国建筑材料科学研究总院程伟教授校对;第六章由中国建筑材料科学研究总院汪澜教授校对;第七、九章由中国建筑材料科学研究总院陈智丰教授校对;第八章由中国建筑材料科学研究总院张文生教授校对,知名水泥实战专家谢克平先生参加了该章文稿的最终审定;第十章由北京工业大学王子明老师校对;全书最后又由戎培康教授进行英文校对及审定,汪澜教授及其研究生刘姚君再次进行专业校对;最终由我来全面审阅与最终定稿,始今交付正式出版。

《水泥的制造与使用》从组织翻译、校对,到最终的审阅和出版等环节,历经5年多时间,组织、翻译、多次校对、包括审定和最终决定出版,众多参与者付出了巨大的劳动和辛苦。在整个出版过程中,得到了各方面的专家和领导的支持与帮助。中国工程院副院长徐德龙院士亲自为本书审定和题写书名;李辉、王栋民、陈延信、兰明章、李家和、崔素萍、程伟、汪澜、陈智丰、张文生、王子明、谢克平、徐洛屹、戎培康、杨久俊、吴小缓、于兴敏、狄东仁、田键等专家对本书的翻译、校对和审阅做出了重要的贡献。参加本书翻译、校对、编辑和组织的人员还有:周伟、杨康、蒋永富、田桂萍、徐荣、程佩福、陈晓东、冯绍航、顾金土、郝利炜、王亚丽、王雪平、方艳欣、凌庭生、李江、李应权、吕裕清、马军涛、宁夏、彭春艳、孙继成、邵升、王政、王莎莎、王硕、俞卫良、张迪等,包括中国建材工业出版社的领导和编辑同志们,都倾心费力,等等。在此,我对所有为本书出版做出各方面努力和贡献的朋友和业界人士,致以最真诚的敬意和感谢!

毋庸讳言,由于水平和精力所限,翻译、校对和审阅过程中还存在不少遗漏和瑕疵,敬请读者批评指正!

崔源声

2016年10月 于北京管庄大院

前言

水泥生产和使用包含很多复杂的过程,其中运行的成本效益和环境保护措施起着重要的作用。要掌握和解决其中出现的问题,必须了解材料的加工处理技术和相互间的关系,这就涉及水泥化学。自水泥第一次应用到建筑以来,水泥化学的领域已经大大拓宽,长时间以来它包括了矿物学及结晶学的方法和发现,也包括化学和物理的研究。编写此书的目的是概括和综述水泥化学目前重要的理论认知。本书不仅涵盖了水泥组成和性质,水泥在生产和应用中发生的反应,还包括环境保护所涉及的材料问题。

此书旨在为水泥行业、机械制造、建筑行业、材料测试、环境保护等领域的化学专家、物理学家、工程师和技术人员提供工作中所必需的水泥化学知识。它也试图用作高等院校学习材料科学的教材。因此,本人试图用尽可能通俗易懂的方式揭示相互间关系,诠释科学术语并阐述作为科学技术研究方法基础的测试原理。

自 19 世纪中叶开始生产波特兰水泥以来,水泥工业的工厂实验室和研究机构的研究就主要针对水泥生产和应用过程中出现的问题而展开。最初的重点是研究煅烧水泥熟料所需的原料混合物的最佳配比和用水泥生产的建筑砂浆的安定性。之后,备受争议的问题是潜在水硬性物质和火山灰物质作为水泥成分的应用,尤其是这些组分对应用这类水泥建造的建筑物耐久性的影响。随着节能煅烧工艺的逐渐引入和因原油价格不断上涨而导致的燃料从石油转变到煤,新的问题又出现了。预拌混凝土的迅速发展,对水泥工作性能要求发生根本变化,也需要更深入的研究,尤其是关于最适宜的缓凝问题。长期以来,水泥工业越来越多地涉及环境保护和在水泥窑煅烧系统中环境友好地利用高热值废弃物的问题。现在,研究重点又逐渐转移到化学问题上来,比如与环境有关的气体和悬浮微粒的组分问题。

本书的英文版考虑到了自 2000 年德文版出版以来,欧洲采用了新的环保法及水泥和混凝土标准的变化情况。

本书是以本人从 1959 到 1999 年在克劳斯塔尔科技大学的讲义为基础的。我要特别感谢德国水泥工业协会及其董事会以及管理团队各方面的关心和鼓励。在准备原稿期间,我能博览杜塞尔多夫水泥工业研究院图书馆丰富的国际技术文献馆藏,受益匪浅。还要感谢为我提供帮助的杜塞尔多夫研究院、克劳斯塔尔科技大学非金属材料学院、亚琛大学岩石冶金学院、魏玛和柏林大学学院以及其他大学研究机构的同仁们。

感谢英国 Cranbrook 的 Robin B.C. Baker 先生专业可靠地将本书翻译成英文,同时还要感

谢 Verlag Bau+Technik GmbH 公司的全体职员的合作和诸多建设性意见以及为本书的出版所做的工作。

我要把这本书献给我亲爱的妻子 Eva Locher, 她一直怀着极大兴趣关注此书的进展; 还要献给我们的儿子, Dietrich, Christian 和 Georg, 感谢他们在环境保护最新进展方面所给予的建议和在计算机操作方面所提供的帮助。

Friedrich W. Locher

Ratingen, August 2005

目 录

1 水泥的分类	1
1.1 定义	1
1.2 欧洲和德国的标准水泥	1
1.2.1 综述	1
1.2.2 欧洲和德国标准水泥的组分	1
1.2.3 DIN EN 197-1:2000 标准(2001 年 2 月)中的水泥种类	4
1.2.4 DIN EN 197-1:2000 (2001 年 2 月)在德国的应用	5
1.2.5 符合 DIN EN 197-1:2000 标准(2001 年 2 月)的水泥的要求	5
1.3 ASTM 标准所涉及的水泥	9
2 水泥的历史	12
2.1 水硬性胶凝材料的基础	12
2.2 水泥熟料的煅烧	12
2.3 原料和水泥的粉磨	13
2.4 环境保护	13
2.5 玻璃化高炉矿渣	13
2.6 特种水泥	14
2.7 水泥标准	14
3 水泥熟料	15
3.1 水泥熟料的组成	15
3.1.1 概述	15
3.1.2 硅酸三钙	16
3.1.3 硅酸二钙	18
3.1.4 铝酸三钙	19
3.1.5 七铝酸十二钙	20
3.1.6 铝酸一钙	21
3.1.7 二铝酸钙	21
3.1.8 铁铝酸钙	21
3.1.9 含碱熟料化合物	23
3.1.10 游离 CaO 和游离 MgO(方镁石)	24
3.1.11 玻璃态	25
3.1.12 阿利尼特	25
3.1.13 硫铝酸钙 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$	26
3.1.14 灰硅钙石	26
3.2 水泥熟料生产	27

3.2.1	引言	27
3.2.2	生料的性质	27
3.2.3	原料的开采和加工	29
3.2.4	燃料	32
3.2.5	煅烧和冷却水泥熟料的工艺技术	33
3.2.6	水泥熟料煅烧及冷却过程中的各种反应	39
3.2.7	熟料烧成过程中各种反应的影响因素	43
3.2.8	烧成过程能量的需求	45
3.2.9	影响热能需求的因素	48
3.2.10	熟料冷却对水泥熟料和水泥质量的影响	50
3.2.11	水泥窑气氛对水泥熟料和水泥质量的影响	51
3.2.12	水泥窑系统中结皮的形成	53
3.3	评估水泥熟料	55
3.3.1	微观评估	55
3.3.2	用 X 射线衍射分析确定相组成	57
3.3.3	相组成的计算	57
3.3.4	石灰饱和系数	59
3.3.5	硅率	60
3.3.6	铝率	60
3.3.7	游离 CaO , 立升重	61
4	其他主要水泥成分	62
4.1	概述	62
4.2	粒化高炉矿渣	63
4.3	页岩残渣(油页岩)	67
4.4	天然火山灰	68
4.5	人造火山灰	70
4.5.1	粉煤灰	70
4.5.2	硅灰	73
4.5.3	稻壳灰	74
4.5.4	煅烧黏土	74
4.6	石灰石	75
5	水泥粉磨	77
5.1	粉磨工艺	77
5.2	细度和粒径分布	79
5.3	易磨性	82
5.4	助磨剂	84
6	水泥生产中的环境保护	85
6.1	综述	85

6.2 粉尘	86
6.2.1 粉尘排放	86
6.2.2 粉尘的扩散、沉淀	93
6.2.3 粉尘的作用	94
6.3 可蒸发组分,循环系统,平衡,排放和引入	94
6.3.1 基本原则	94
6.3.2 循环收尘系统	98
6.3.3 碱	99
6.3.4 硫	103
6.3.5 氟化物	104
6.3.6 氯化物、溴化物和碘化物	105
6.3.7 与环境有关的微量元素	107
6.3.8 挥发组分的排放	118
6.3.9 汽态组分的输入及对环境的影响	122
6.4 气体	123
6.4.1 总述	123
6.4.2 二氧化碳	124
6.4.3 一氧化碳	124
6.4.4 有机化合物	125
6.4.5 二氧化硫	126
6.4.6 氮氧化物	127
6.4.7 气态成分的排除	132
7 水泥硬化	134
7.1 引言	134
7.2 水化产物	134
7.2.1 概述	134
7.2.2 氢氧化钙,氢氧化镁	134
7.2.3 水化硅酸钙	135
7.2.4 水化铝酸钙	143
7.2.5 水化铁酸钙	145
7.2.6 水化硫酸盐和相关化合物	146
7.2.7 石榴石	151
7.2.8 水化钙铝石	152
7.3 水化反应	152
7.3.1 水需求量	152
7.3.2 泌水	156
7.3.3 水溶液的成分	156
7.3.4 水化过程	158

7.3.5 凝结	168
7.3.6 硬化	182
7.3.7 水化热	197
8 硬化水泥浆体(水泥石)的组成和性能	201
8.1 结合水	201
8.2 水化产物的比表面积和颗粒粒径	208
8.3 微结构	209
8.3.1 模型	209
8.3.2 孔隙的充填	210
8.3.3 “外部的”和“内部的”水化产物	216
8.3.4 水泥石与骨料的接触区	216
8.4 孔隙率	217
8.4.1 概述	217
8.4.2 测量方法	218
8.4.3 结果和讨论	221
8.5 强度	226
8.5.1 概述	226
8.5.2 孔隙率的影响	226
8.5.3 水泥石的比强度	228
8.5.4 硬化,水灰比和水化程度的影响	229
8.5.5 DSP 和 MDF 材料	230
8.6 形变	231
8.6.1 概述	231
8.6.2 弹性模量	232
8.6.3 收缩和膨胀	232
8.6.4 徐变	233
8.6.5 温度变形	235
8.7 渗透性	238
8.7.1 综述	238
8.7.2 渗透性	238
8.7.3 扩散	238
8.7.4 毛细作用	239
8.7.5 影响水泥石、砂浆和混凝土抗渗透性的因素	240
8.7.6 防水混凝土	243
8.8 对金属的影响及防腐保护	243
8.8.1 综述	243
8.8.2 电化学反应,标准电势	243
8.8.3 铁的腐蚀反应	246

8.8.4	水泥石、砂浆和混凝土的碳化	249
8.8.5	氯离子作用	252
8.8.6	应力腐蚀	256
8.8.7	钢筋的防腐	259
8.8.8	有色金属的腐蚀与防腐	260
8.9	抗化学腐蚀	260
8.9.1	综述	260
8.9.2	侵蚀混凝土物质的作用	261
8.9.3	化学侵蚀的评估	264
8.9.4	结构性的预防措施	265
8.9.5	褪色和风化	266
8.10	碱-骨料的反应	267
8.10.1	综述	267
8.10.2	骨料中对碱敏感的硅石和硅酸盐	267
8.10.3	碱-硅反应机理	268
8.10.4	碱-硅反应破坏混凝土的预防措施	273
8.10.5	碱-碳酸盐反应	278
8.11	抗冻融性	279
8.11.1	冻融侵蚀机制	279
8.11.2	冻融侵蚀过程	280
8.11.3	影响冻融侵蚀的因素	281
8.11.4	抗冻融性以及除冰剂抗冻融的测试	286
9	具有特殊性能的标准水泥——特种水泥	290
9.1	综述	290
9.2	高抗硫酸盐水泥	291
9.2.1	特性描述	291
9.2.2	加速试验方法	291
9.2.3	水泥组成和外加剂对抗硫酸盐性的影响	295
9.3	低水化热水泥	298
9.4	低碱水泥	298
9.5	调凝水泥(快硬水泥)	300
9.6	膨胀水泥	300
9.7	油井水泥	303
9.8	憎水水泥	305
9.9	超细粘结剂	305
9.10	喷射混凝土用水泥	306
9.11	砌筑水泥	307
9.12	超硫酸盐水泥	307

9.13	高铝水泥	308
9.13.1	定义和描述	308
9.13.2	生产	309
9.13.3	成分	309
9.13.4	水化	311
9.13.5	硬化高铝水泥的微观结构和性能	313
9.13.6	硬化高铝水泥水化产物的转变及其对性能的影响	313
9.13.7	其他水泥混合物和水泥成分	314
9.13.8	高铝水泥基耐火混凝土	315
10	水泥和混凝土的环境相容性	316
10.1	水泥粉尘	316
10.2	碱的作用	316
10.3	铬酸盐作用	316
10.4	水泥和环境相关物质的固定性	317
10.5	放射性与混凝土	317
10.5.1	放射性辐射	317
10.5.2	放射性元素的半衰期	318
10.5.3	放射性的度量单位	318
10.5.4	人类的放射性暴露	319
10.5.5	建筑材料的放射性	320
10.5.6	氡	322
11	参考文献	324
12	化学方程式	423

1 水泥的分类

1.1 定义

水泥是一种水硬性胶凝材料,也就是一种磨细的无机非金属材料。水泥在与水混合后能与混合水发生化学反应而独自凝结和硬化,硬化之后,甚至在水下也能保持它的强度和稳定性。因此水泥最主要的用途是生产砂浆和混凝土,也就是将天然集料和人造集料胶结形成一种在正常环境作用下耐用而坚固的建筑材料。砂浆和混凝土的差异取决于集料的颗粒尺寸,在砂浆中集料颗粒的最大尺寸约为 4mm,而在混凝土中集料颗粒的尺寸可以高达 32mm,但在特殊情况下集料颗粒尺寸也可以更小或更大。

水硬性硬化主要是由水化硅酸钙的形成而导致的。因此水泥是由那些通过与拌合水快速充分反应形成足够数量水化硅酸钙,以提供强度和耐久性的物质或者混合物组成的。然而,其他组分,例如铝酸钙,也可能会参与到硬化过程中。

和这些波特兰水泥相比,高铝水泥主要是由铝酸钙组成。它们的硬化是以水化铝酸钙的形成为基础的。

1.2 欧洲和德国的标准水泥

1.2.1 综述

水泥作为生产砂浆和混凝土的一种基本材料,几乎在所有的国家都有标准。由于经济和工业发展水平的不同,原料矿床以及气候条件的差异导致不同国家发展不同的建筑材料和施工方法,因此也产生不同类型的水泥。所以这些国家在水泥标准方面有着实质性差异,而这些差异也会影响用水泥生产的混凝土的耐久性规范。

在欧洲,汇编欧洲水泥标准的技术基础工作从 1975 年就开始了。最初强调测试方法的一致性,这列在 EN 196[D 42] 中。欧洲适用的各类水泥的名称、组成和水泥强度等级在标准 EN 197-1:2000 [E 26] 中都有规定。该标准是针对在中欧和西欧各国普遍使用的所有硬化硅酸钙水泥制定的 [A 19]。这一标准的补充部分将涉及具有特殊性能的水泥(特种水泥)和具有不同硬化机理的水泥 [E 26, S 193]。最初,在 EN 197-1 标准中的 27 种水泥中只有 12 种水泥被列入德国的 DIN 1164 水泥标准中(1994 年 10 月) [D 51],因为用这 12 种水泥生产的混凝土的耐久性已经被成功地验证了。

从 2001 年 4 月 1 日开始,欧洲水泥标准 DIN EN 197-1:2000(2001 年 2 月)已拥有德国水泥标准的地位,因此该标准取代了 DIN 1164-1 (1994 年 10 月)。新标准 DIN EN 197-1 中规定的水泥用途已在标准 DIN EN 206-1 和 DIN 1045-2 [D 44, D 49, w 2] (1.2.4 节)中作了规定。

1.2.2 欧洲和德国标准水泥的组分

在 DIN EN 197-1:2000 中规定的水泥成分(2001 年 2 月) [D 43] 有:

1. 波特兰水泥熟料(K)
2. 粒化高炉矿渣(S)
3. 火山灰材料(P 和 Q)
4. 粉煤灰(V 和 W)
5. 烧页岩(T)
6. 石灰石(L,LL)
7. 硅灰(D)
8. 次要掺加组分
9. 硫酸钙
10. 外加剂

水泥的成分进一步划分为主要和次要掺加组分 [E26,D51]。序号 1~7 列出的物质是主要组分,其在水泥中的质量分数超过 5%。次要掺加组分可以是序号 1~8 列出的全部物质,其在水泥中的质量分数不超过 5%,还包括熟料生产过程中产生的无机矿物。这些关于水泥组成及硫酸钙和外加剂掺加比例的数据,总是与水泥中除硫酸钙和外加剂以外的所有主要组分和次要掺加组分的总量有关。

1. 波特兰水泥熟料(K)

波特兰水泥熟料即是通常说的水泥熟料或者熟料。熟料成分中 2/3 以上的组分是由两种硅酸钙组成,即硅酸二钙和硅酸三钙,其富含 CaO ,可以与拌合水反应并以适宜速度硬化。因此波特兰水泥熟料是一种水硬性物质。

2. 粒化高炉矿渣(S)

粒化高炉矿渣是粒状、经快速冷却的、主要呈玻璃体的碱性高炉矿渣。它是一种潜在水硬性物质,因为它只和水缓慢反应,但是当它和水泥熟料等类的激发剂混合时,能够反应并快速硬化形成水化硅酸钙。按质量来算,其至少有 2/3 的组分为玻璃化矿渣,即 2/3 以上为 CaO , MgO 和 SiO_2 。

3. 火山灰材料(P 和 Q)

火山灰材料是天然的或者工业的物质,因为含有活性二氧化硅 SiO_2 ,磨细后在水的参与下可于常温与溶解的氢氧化钙反应,形成水化硅酸钙,并最终能够水化硬化。因此,以游离 SiO_2 或复合硅铝酸盐形式存在的活性二氧化硅对于火山灰硬化来说至关重要。同样也会形成水化铝酸钙,其对强度的形成也有贡献。活性 CaO 的比例并不重要。但活性 SiO_2 的质量分数必须不小于 25%。

粉煤灰和硅灰也有火山灰性质,将在第 4 和第 7 节分别介绍。

天然火山灰(P)一般是火山喷发的产物或者有着适当化学组成和矿物组成的沉积岩。它也包括 DIN 51043 中定义的火山土 [D 64]。

工业火山灰(Q)可以是经热处理和活化的黏土和页岩,冶炼铅、黄铜和锌过程中产生的淬冷

矿渣,只要其中含有足够量的活性 SiO_2 。

4. 粉煤灰(V 和 W)

粉煤灰是通过静电或者机械方式收捕锅炉废气中粉尘粒子而得到的。如果它来源于煤粉锅炉,则只能用于水泥生产。粉煤灰组成既可以是铝硅酸盐也可以是硅酸钙,这取决于二氧化硅的化合形态。由于含有活性二氧化硅成分,这两种粉煤灰都具有火山灰性能,并且硅酸钙粉煤灰也具有水硬性。为了限制未充分燃烧物质的含量,粉煤灰的烧失量不能超过 5% (质量分数)。

硅质粉煤灰(V)是一种细粉末,其主要成分是有火山灰特性的球型玻璃微珠。这种粉煤灰必须含有小于 5% (质量分数)的活性 CaO 和至少 25% (质量分数)的活性 SiO_2 。

钙质粉煤灰(W)是一种具有水硬性和 / 或火山灰性能的细粉末,其活性 CaO 的质量分数必须不少于 5%。含有 5% ~ 15% (质量分数)活性 CaO 的钙质粉煤灰必须含有质量分数大于 25% 的活性 SiO_2 。

5. 烧页岩(T)

烧页岩作为一种水硬性胶凝材料,十分重要。它是在温度为 800°C 左右的特殊高炉中产生的。因为其天然原料中含有碳酸钙和硫,烧页岩含有熟料相,主要是硅酸二钙和铝酸一钙,以及少量的游离氧化钙和硫酸钙,和较大的火山灰性反应物质。因此在磨细后,这种烧页岩不仅具有波特兰水泥的水硬性,还具有火山灰特性。

按照水泥标准 DIN EN196[D 42],在砂浆强度测试中,用湿养护代替水中养护后 [D 51],磨细烧页岩的 28d 抗压强度必须达到 25.0 N/mm^2 。磨细烧页岩在和 70% (质量分数)的波特兰水泥混合后,其安定性要符合标准规定 [D 51, D 42]。

6. 石灰石(L 和 LL)

石灰石必须满足下面的要求:

- a) 按 CaO 含量计算,石灰石中必须含有质量分数至少为 75% 的碳酸钙。
- b) 用亚甲基蓝吸附法 [D46] 测定的石灰石粉的黏土含量,不得超过 $1.20\text{g}/100\text{g}$ 。
- c) 用于衡量石灰石中有机成分含量的总有机碳含量 [C8, D47] 不能超过以下值:
 - LL 级石灰石 0.20% (质量分数)
 - L 级石灰石 0.50% (质量分数)

7. 硅灰(D)

硅灰由非常细小的球形颗粒组成,其无定型 SiO_2 质量分数至少是 85%。硅灰必须满足下面的要求:

- a) 烧失量不得超过 4% (质量分数)。
- b) 比表面积(BET)[B 122, I 11] 至少为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 次要参加组分

次要参加组分是天然或者人工合成的无机矿物质,经适当的处理后,能改进水泥的物理性

能,例如,通过调整其粒度分布改善水泥的工作性和保水性。这类组分可以是惰性或具有轻微水硬性、潜在水硬性或火山灰性能的物质,然而,并不需考虑要求它们具备这些性能。对这类材料必须经正确处理(例如筛选、均化、烘干和粉碎等),以满足生产或者运送的需要。次要参加组分绝不能增加水泥的需水量,降低混凝土或砂浆的耐久性,或者降低钢筋的抗腐蚀保护性。

9. 硫酸钙

硫酸钙,以二水石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或者无水石膏 $\beta\text{-CaSO}_4$ 或者这两种物质的混合物形式存在,其在水泥生产过程中被少量加入以控制凝结。 $\beta\text{-}$ 硬石膏是一种天然形成的无水硫酸钙的变体,因此也被称为硬石膏 II。 $\alpha\text{-}$ 硬石膏(硬石膏 I)是无水硫酸钙在高温时的变体,它只在温度高于 1180°C 时稳定。如果石膏的部分水被脱除,就形成了半水石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$,当完全脱水就形成可溶的 $\gamma\text{-}$ 硬石膏, $\gamma\text{-CaSO}_4$,也被称为硬石膏 III。半水化合物以两种形式存在,即 $\alpha\text{-}$ 和 $\beta\text{-}$ 半水石膏。它们具有相同的晶格,只是形成方法有所不同,因此并不是多形态的变体。石膏在高压釜中脱水形成需水量较少、晶形较粗大的 $\alpha\text{-}$ 半水化合物,而在 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 的回转窑或者锅炉中干燥脱水则形成比表面积大大增加、需水量较多的 $\beta\text{-}$ 半水化合物 [B 66, W 55, H 80, H 12, g 1]。

石膏和 $\beta\text{-}$ 硬石膏是自然形成的,但是在很多工业过程中形成的硫酸钙也可以用作调凝剂。适用于调凝剂的主要是化学石膏,是从磷酸钙(磷石膏)里提取磷酸或者从氟石(氟石膏)里提取氢氟酸过程产生的,也可能是 FGD 石膏,即工厂(主要是发电厂)的烟气脱硫石膏。

10. 外加剂

欧洲和德国水泥标准中的外加剂是用于改善水泥生产或性能的组分,如助磨剂。这些外加剂的总质量分数不能超过 1%。如果这个数值超出了,必须在包装和 / 或交付文件上标出精确数值。这些外加剂不得加剧钢筋的腐蚀,或对水泥的性能、用水泥制备的混凝土或砂浆性能产生不利影响。

1.2.3 DIN EN 197-1:2000 标准(2001 年 2 月)中的水泥种类

DIN EN 197-1:2000 [D 43] 只包含一般用途的水泥,而非特种性能用途的水泥。它分为以下 5 个主要类别:

CEM I	波特兰水泥
CEM II	波特兰复合水泥
CEM III	高炉矿渣水泥
CEM IV	火山灰水泥
CEM V	复合水泥

这 5 个主要水泥类别又细分为 27 个水泥类型,这 27 个水泥类型和名称如表 1.1 所示。

CEM I 是至少包含 95%(质量分数)波特兰水泥熟料的波特兰水泥。主要水泥种类 CEM II,这种水泥除了含有水泥熟料外,还含有一种或者多种主要参加组分,其所占比例在 6%~35%(质量分数)之间(硅灰的质量分数最高可达 10%)。再将该比例按 20%(质量分数)细分,主要掺