

緒 論

由于在各种建筑材料的生产及应用部門中的学者、技術人員及实践家所积累的經驗，使现代的水泥工业达到了高度的技术水平，生产出千百万吨各种各样的优质的产品，应用在国民經济的各个部門。

从古俄罗斯、中亚細亞及高加索各地宏伟建筑物的佚名建筑者开始，直到我們同时代的人——苏联学者、工程师及先进生产者，我国人民在这方面作出了非常巨大的貢獻。

古代的建筑者建造大型建筑物时，主要是采用以石膏或气硬性石灰为原料所制得的建筑砂浆作为胶結的胶凝物質，石膏是在較低温度下——約 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 煅烧而成，气硬性石灰是在 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 煅烧純石灰石或白云質石灰岩而制得。

这些物質属于气硬性胶凝物質类。例如，在建筑埃及的金字塔时，曾用过这种石灰—石膏胶凝物質。早在古代，建筑过很多著名水工建筑物的古羅馬人已經知道采用磨細的火山岩——火山灰——来制造抗水的石灰—火山灰水泥。在研究格魯吉亞及阿尔明尼亞的古老建筑时，也发现在建筑砂浆的組成中有火山灰及浮石。由于古代俄罗斯国土上缺乏具有火山灰性質的火山岩，古代俄罗斯建筑者用磨細的未完全烧好的建筑紅砖碎片加入石灰砂浆中。

第一批胶凝物質工艺学指南书在十八世紀后半期問世了，其中整理和概括了所有当时俄罗斯学者及技術人員所积累的經驗。十八世紀初的革新引起了俄罗斯的城市建設及采矿工业的发展，从而要求建筑材料的生产相应地发展。

第一批这类书中之一是1784年出版的“大自然及艺术景色”，书中叙述了煅烧建筑石膏的工艺学。关于这个問題在1807年И.А.特維古勃斯基在莫斯科发表的“工艺学初步原理或大小生产厂的工作簡述”著作中有更詳細的叙述，在此书中也叙述了建筑石灰的生产。

有名的俄罗斯学者——化学家兼矿物学家B. M. 謝威尔金，从

1784年开始，在“自由經濟协会論文集”及“工艺杂志”上发表了很多科学著作，証明在生产胶凝物质时采用粘土杂质含量高的石灰石是合理的。这种石灰石的煅烧产品是水硬性石灰，其特点是抗水性高。

十九世紀最初二十五年中，一些在彼得堡道路研究院的工作者及莫斯科的建筑者制得了现代水泥工艺的主要产品——波特兰水泥。沙而列維尔在1822年、顏古尔·錢里也夫在1825年均发表过这些工作的成果。十九世紀中叶，波特兰水泥生产在俄罗斯的扩展，对进一步发展水泥領域內之科学及科学技术的研究起了极大的积极作用。

在1863年发表了工程师И.叶捷涅拉斯基及П.薩波脫金的科学著作，其中作者闡明了实际上是最初的水泥硬化及腐蝕的科学理論，他們远早于他国学者揭示了下列水泥硬化时发生的基本化学过程：1) 复杂的石灰矽酸盐水化，同时放出氢氧化鈣；2) 轉变为氧化鈣及氧化鋁简单化合物的水化物；3) 氢氧化鈣轉变为碳酸盐。

以后水泥水化过程的研究者証实了为И.叶捷涅拉斯基及П.薩波脫金所首創的反应理論的重要意义。

П.И.門德雷耶夫在1868~1870年所写“化学原理”一书中，不止一次地涉及矽酸盐化学的問題，尤其是关于水泥化学。他的定义是：“水泥的水硬性决定于其中有很多能与水化合及形成不被水改变的水化物”，现代，这个定义对理解水泥硬化理論的原理还有着重大意义。

同样是П.И.門德雷耶夫指出的关于在矽酸盐中存在着大批組成不定的化合物以及可用二氧化矽取代在鋁矽酸盐中的氧化鋁的概念，对水化后矽酸鈣結構的理論观念的发展是有很大帮助。繼而进行水泥硬化理論研究者有呂·查德里(1887)及B.米哈爱里斯(1892)。呂·查德里認為水化产物的結晶现象决定硬化过程的实质，而米哈爱里斯認為胶体化学过程在水泥硬化时有重要的意义。

以后(1923~1931年)，最伟大的俄罗斯学者A. A. 巴依柯夫院士在他著名的水泥硬化理論中曾指出：实际上当水泥水化时，胶体化学现象和結晶现象都有重要的意义。除此以外，A. A. 巴依柯夫并揭示了在受到水溶液作用的水泥顆粒周围生成的保护薄膜的作用。尤其应该注意的是A. A. 巴依柯夫对在侵蝕性矿物水作用下水泥腐蝕方面的

研究。

二十世紀初发展了保护混凝土构筑物不受腐蝕的科学原理，并加入火山灰混合材来改善水泥和混凝土的水工性质。开发克里木火山灰产地的火山灰矿及研究已水化水泥的热分析法应归功于H. H. 良明。

H. A. 別列留勃斯基、B. H. 察尔拿姆斯基、C. И. 德卢韞宁、A. A. 巴依柯夫、B. A. 金德、B. H. 容克及許多其他俄罗斯学者的工作对于順利解决制造稳定的火山灰水泥的問題有很大价值。

在战后的五年計劃年代里，随着水泥生产的恢复、改建和以空前未有的规模发展的同时，水泥領域內的科学研究工作也蓬勃地开展。

在此时期的工作是：A. A. 巴依柯夫水泥硬化的胶体結晶理論的建立及发展；C. И. 德卢韞宁及B. A. 金德在火山灰水泥方面的工作；П. И. 布德尼柯夫在石膏及矿渣水泥領域內的重大研究，奠定了矿渣胶凝物质硬化理論的基础及导向于創造硬石膏-矾土水泥、无熟料水泥等許多新品种水泥。

由于B. A. 金德、Д. С. 別梁金、H. И. 列文、Г. С. 华尔別尔克、M. Ф. 錢布柯夫及其他学者工作，解决了許多有关高鋁水泥的理論及实际制造和应用的問題。

B. H. 容克創立了旋窑及立窑中波特兰水泥的煅烧理論，并提出了关于水泥石結構特性的观点。根据容克的理論，水泥石为特殊的微晶混凝土，其中的集料是未完全反应的水泥粉顆粒。B. H. 容克这个观点是很有用的，引导了創造新的带有微晶填料的水泥及混凝土。

Д. С. 別梁金院士及其学生对物理化学及矿物学的研究，帮助了新品种水泥的研究，并帮助确定了水泥的很多性质与它的相組成以及显微結構之間的关系。

在苏联，主要是O. A. 叶西及K. C. 叶夫斯特罗比耶夫的工作中曾詳細研究过矽酸盐熔融物离子結構的理論。此理論对进一步发展粒状高炉矿渣的水化理論及揭示由于离子在水泥熟料液相中扩散而形成熟料矿物的微妙机理是有极大价值的。在H. B. 別洛夫、B. Ф. 茹拉夫辽夫、C. Д. 馬卡歇夫及其他学者們的著作中，已研究过各种附加剂（主要是氟化物）对熟料形成过程矿化作用的机理及动力学問題。

П. A. 列宾捷尔院士进行的大规模胶体化学研究对水泥水化理論

的进一步发展有极大的意义。

本书作者詳細研究組成水泥熟料相的固溶体形成条件及其結構的理論,以此来闡明决定水泥粉末反应能力的主要因素,此反应能力是与它的相組成以及水泥石硬化时的外界环境有关的。

作者试图将所有这些問題在现代科学資料的基础上加以闡明。并希望尽量能够促进苏联专家对研究較少而复杂的、但非常有意义、非常有趣且对工业极重要的化学科学領域內的工作——水泥化学作进一步发展。

第一章 波特兰水泥的化学組成

多年来的实际生产經驗証明，要制备质量良好的波特兰水泥，其化学組成的变化应限制在使熟料組分含量波动极小的范围之内。

一般在普通波特兰水泥熟料中，各个氧化物的含量在下列范围内(%)：

SiO_2 —17~25	MgO —0.1~4.5
Al_2O_3 —3~8	SO_3 —0.3~1.0
Fe_2O_3 —0.3~6	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ —0.5~1.3
CaO —60~67	TiO_2 —0.2~0.5
	P_2O_5 —0.1~0.3

必須限制各个氧化物間的比例是因为：水泥水化的物理化学作用决定着建筑砂浆和混凝土的主要技术性能，而这些物理化学作用是依靠組成水泥熟料的化合物(碱性矽酸鈣、鋁酸鈣和鉄鋁酸鈣)与水作用而进行的。因此熟料組分間的比例就决定于必須制备这些化合物，并使之符合实际經驗所确定的比例。

例如，根据C.Д.奥柯洛柯夫[1]的資料，按成分和性質来說是普通波特兰水泥时，其中 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的总含量为熟料全部相組成的75~85%。这些矽酸盐間的比例可以变更，直到实际上是制造純阿利特熟料和純貝利特熟料。

鋁酸三鈣和鉄鋁酸鈣在水泥石材結構形成过程中的作用具有完全不同的特性(见第八章)，二者間的比例变动范围很大。在用作裝飾建筑物及其他构筑物的白水泥中，氧化鉄的含量低到0.3~0.4%；相反地在鉄矿水泥中氧化鋁的含量很少。在水泥化学发展的初期，构成水泥的各个化合物的組成并未十分准确地确定，因此在生料配料計算时是使最主要的氧化物符合經驗比例。这些比例就是叫做碱率、矽率和鋁率的。

后来，由于研究熟料矿物組成——相組成——所获得的成就(见

第三章), 就有可能根据要制备的熟料含有一定数量的最主要矿物 ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) 来进行配料计算。

根据现在关于熟料矿物组成的概念, 由化学组成计算出熟料中各个化合物的含量具有一定的准确程度。上述这种确定化合物含量的计算方法在苏联是B. A. 金德[2]、B. H. 容克[3]、C. Д. 奥柯洛柯夫[4]和M. И. 斯特列尔可夫[5]等拟定的。这样的计算方法实际上得到的是水泥的一些标准相组成, 这与真正的相组成是有一定程度偏差的。

偏差的主要原因是: 水泥熟料晶相形成固溶体[6]; 由于骤冷在熟料中形成组成不定的玻璃相; 以及熟料液相和其中产生的晶体产物间不平衡的反应过程。

正如许多研究熟料中各个相的计算含量与实际含量(由显微镜下的磨片计数而得)之偏差的工作证明, 在特别不利的情况下偏差可达4~5%。当用现有的方法评定水泥的质量(强度、抗硫酸盐性、放热等)时, 在大多数情况下有这样的偏差是允许的。故根据水泥化学分析计算而得的矿物组成的数据可以用来评定水泥的质量。只有铝酸三钙和三铝酸五钙是例外, 他们的含量虽不大但对水泥许多最重要的性质影响却十分突出, 这在下面还要举很多例子来说明。根据 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的状态图, 在煅烧熟料时铝酸盐应完全或几乎完全地变成液相, 并且当熟料骤冷时不能结晶析出而含于熟料的玻璃相中。在这种情况下, 这些铝酸盐的反应能力大大地降低, 水泥最重要的物理化学性质和技术性质也相应地改变。

高碱性的铝酸盐由结晶状态转变为玻璃状态反应能力的降低显然是由于结构的改变, 而并非由于系统中储存能量的改变, 这种能量在结晶态转变为玻璃态时是增加的。

这些结构改变的性质可以由比较 $5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 结晶态与玻璃态的折光率和密度来判断 ($n_{\text{玻璃体}}=1.662$ 、 $n_{\text{结晶体}}=1.608$ 、 $d_{\text{玻璃体}}=2.87$ 、 $d_{\text{结晶体}}=2.70$)。

$5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 在转变成玻璃体时, 使结构变致密同样也影响到水泥的水化活性, 这是H. A. 托洛波夫和B. B. 维尔孔斯克[7]曾经证实

过的。

可以認為在 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶体和玻璃体之間也有类似的关系。 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 由于結晶能力非常高，甚至部分地凝固在玻璃体中也不可能。但是研究了含大量鋁酸三鈣的熟料玻璃体的性質（抗硫酸盐性、水化速度），証实了关于鋁酸三鈣变成玻璃体时性質要剧烈改变的假定，即其反应能力要降低的假定。

必須強調指出，在这种情况下象溶解热这类性質并不是反应能力的指标，在这里反应能力主要是由結構因素来决定而并非决定于系統的热力状态。

因此众所周知的玻璃状态的高炉矿渣較結晶状态的矿渣反应能力大的原理并不是合乎规律的，在矿渣中含有很多碱性鋁酸鈣的情况下就不符合事实。在波特兰水泥中碱性鋁酸鈣的实际含量与計算含量相差可能很大。問題的复杂性还在于用现有的岩相分析法直接測定熟料和水泥粉中的鋁酸三鈣不可能十分准确。測定的困难一方面是由于鋁酸三鈣的光学性質与熟料中的碱性矽酸盐、阿利特和貝利特相近，以及在水泥中鋁酸盐的含量不大，因而不能用如 X-射綫之类的方法来測定。另一方面当用反射光研究时，沒有方便的和可靠的方法来显示 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。必須进一步去寻找測定波特兰水泥中这个相含量的专法。

波特兰水泥熟料中氧化鈣的含量必須使水化活性最大的物質即碱性最高的矽酸盐、鋁酸盐和鉄鋁酸盐达到尽可能大的含量，同时未与任何化合物結合的游离氧化鈣的含量應該是最小。在高温下煅烧而得的熟料中有游离氧化鈣会引起水泥硬化时体积的不均匀膨胀，这种膨胀会造成裂縫，然后破坏建筑和結構。

制造含有碱性最大的矽酸盐和鋁酸盐 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 的水泥，其必須的氧化鈣量可用波特兰水泥熟料的石灰飽和系数公式来确定。根据 B. A. 金德石灰飽和系数的公式如下（若假設此系数 KH 的理想数值为 1）：

$$KH = \frac{\text{CaO} - 1.65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3}{2.8 \text{SiO}_2}.$$

在这种情况下，熟料应仅由 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot$

Al_2O_3 、 Fe_2O_3 組成，且不含游离氧化鈣。但是由于下列的原因实际上在生产的煅烧条件下不可能制得这种熟料。第一，鋁酸三鈣变成熟料液相时是不一致熔融的，发生部分或全部的分解，生成氧化鈣和 $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。而因为熟料出窑遭受急驟的冷却，这些物质完全化合成晶体鋁酸三鈣的逆反应就不会发生，而熟料的部分液相就凝結成玻璃体，*玻璃体中氧化鈣的百分含量小于整个熟料中氧化鈣的百分含量。因此在不平衡的急冷条件下一份重量的氧化鋁就不能完全化合1.65份重量的氧化鈣；第二，在生产条件下往往不可能使生料完全均匀，也不可能使組分間的反应完全。

因此，实际上在配料計算时，考虑到原料质量以及每个厂特有的生料的制备和煅烧方法的經驗資料，规定飽和系数值小于1。

波特兰水泥中二氧化矽和氧化鈣的含量决定了波特兰水泥主要組成部分——矽酸三鈣和矽酸二鈣的数量和比例。增加水泥中二氧化矽的含量使得凝結过程变慢以及机械强度的增长較慢，而在硬化的后期强度增长剧烈；且增加了水泥在硫酸盐水中的稳定性。二氧化矽含量高的水泥叫做矽质波特兰水泥，其特点是易熔的鋁酸盐和鉄鋁酸盐的含量小。

用貝利特含量高且相应地飽和系数值不大的矽质波特兰水泥制成的砂浆和混凝土，其特点是在淡水和硫酸盐水中的稳定性好，且硬化时放热量小，故适用于水工建筑物。

矽率和飽和系数高的水泥含有大量的阿利特，强度高而硬化快。这种水泥不是低热的，并且沒有良好的抗水性和抗硫酸盐性。

波特兰水泥中氧化鋁是含在鋁酸盐和鉄鋁酸盐相中，二者間的数量比例决定于鋁率的大小。提高鋁率就得到大量鋁酸鈣，降低鋁率就得到大量鉄鋁酸鈣。在第一种情况下制得的是放热量大和在矿物水中稳定性較小的快凝快硬水泥，在长期硬化之后强度只有很少的增长。

氧化鉄使熟料易于形成，这主要是与熟料的其他組分形成易熔的低熔混合物，但在制成的熟料中形成鉄鋁酸盐相并因而降低游离鋁酸

* 原文这句话含义不清楚，譯者从技术上体会其意义，譯成如此。（譯注）

鈣的含量。一般說來這對水泥的一系列性質——抗硫酸鹽性、放熱量、凝結時間、抗水性以及水泥的其他重要技術性能有良好的影響。在現代的水泥技術文獻中經常看到完全不含游離鋁酸鈣的、質量特別好的波特蘭水泥，其中氧化鐵和氧化鋁都完全包含在鐵鋁酸鹽相中，這種水泥的特点是鋁率小。

氧化鐵和氧化鋁含量高的波特蘭水泥叫做波克西蘭水泥(боксит-ландцемент*Г·庫爾)。這種水泥的特点是矽酸鈣含量少而鋁酸鈣和鐵鋁酸鈣的含量高。按照上述的相組成，這種水泥的特点是機械強度增長特別快。

氧化鐵含量高而氧化鋁含量少的波特蘭水泥叫做鐵礦波特蘭水泥，因為這是由在生料中加鐵礦或黃鐵礦渣作為粘土組分制成的。鐵礦波特蘭水泥的特点是抗硫酸鹽性好，因為它的組成中完全沒有鋁酸鈣；另一特点是耐酸性好。

用在裝飾工程以及修飾建築物、水工建築、火車站、供水站等的正面的白水泥，特点是氧化鐵含量極少。其含量決定於粘土中氧化鐵的含量。白水泥中氧化鐵的含量在0.3~0.5%之間。

根據這個標準白水泥的鋁率很高(達20)。實際上其中全部氧化鋁均以鋁酸鈣形式存在。白色波特蘭水泥的煅燒是在高溫下進行的，這是因為缺少助熔劑——氧化鐵。氧化鋁的含量也應該限制，以免發生白水泥所不允許的快凝現象。

波特蘭水泥中氧化鎂的含量應不超過4.5%，否則由於體積變化不均勻有發生破壞的危險。這種體積變化不均勻要經長時期才顯露出來。一般用煮沸法試驗水泥試餅不能顯示出這種危害性，但是在壓蒸釜中8個大氣壓下試驗可以顯露這種潛在的體積變化不均勻性。B. B. 西洛夫[8]曾經確定當氧化鎂含量增加到10~11%可以制得質量良好的波特蘭水泥。在波特蘭水泥熟料煅燒時MgO溶解於熟料的液相中，而當冷卻時仍有一部分留在玻璃相中。增加生料中氧化鐵和氧化鋁的含量可以提高液相量。

硫酸酐 SO_3 是以石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式摻入波特蘭水泥中的。摻入

* Боксит是鐵礪土。(譯注)

石膏是为了調节凝結时间和增加水泥的强度。部分的石膏也可能是由于固体燃料中的硫化物氧化或由生料带入。在制成的波特兰水泥中 SO_3 的含量应不超过3%。

水泥熟料中二氧化鈦是由生料中粘土組分带入的，其含量一般不超过0.3%。熟料中二氧化鈦含量稍高一些(达4~5%)会使水泥强度提高一些，但最好不再提高二氧化鈦的含量。根据 Л.Д.叶尔萧夫[9]的資料，二氧化鈦以低浓度与矽酸三鈣晶体——貝利特——形成固溶体。

由含有錳质高炉矿渣的配合料煅烧波特兰水泥熟料，在熟料的化学成分中发现氧化錳主要是呈 Mn_2O_3 的形式(古特曼和吉勒)[10]。氧化錳是一个組分，它以类质同晶的形式代替水泥熟料鉄鋁酸盐相中的氧化鉄，且并不降低水泥的强度指标。

波特兰水泥中磷酸酐 P_2O_5 的量非常少。一般認為它是有害的杂质，使水泥煅烧困难并阻滯水泥的硬化。但是在不久以前許多作者証明由 P_2O_5 含量較高(达2%)的熟料可制备质量完全良好的熟料。

碱的氧化物(K_2O 和 Na_2O)常含于水泥熟料的組成中。这是由生料中的粘土組分带入的。在絕大多数情况下氧化鉀的含量超过氧化鈉的含量。在实际生产的熟料中碱的氧化物的总含量可达1.5~2.0%。在水泥組成中是不希望有碱的氧化物，因为它们会使熟料煅烧困难；破坏水泥正常的凝結时间；并在硬化的水泥制件上形成色斑。

氟化鈣(CaF_2)加入生料中用作加速熟料形成过程的矿化剂。在煅烧过程中 CaF_2 揮发掉一部分(約为配合料中原含量的25~30%)。氟化鈣的化学作用是复杂的；例如，有氟化鈣时鋁酸三鈣是不稳定相，分解为 CaO 和 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

波特兰水泥的化学組成基本上也决定了它的相組成，相組成将在第三章叙述。

如上所述，熟料的組成可以認為主要是 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 。

由于这些化合物在水泥中的含量会大大地影响水泥的性能，如何能够計算它們就是很重要的。根据B.A.金德可用下式計算：

$$\text{C}_3\text{S} = 3.8(3KH - 2) \cdot S;$$

$$\text{C}_2\text{S} = 8.6(1 - KH) \cdot S;$$

$$C_3A = 2.65(A - 0.64F);$$

$$C_4AF = 3.04F;$$

$$CaSO_4 = 1.7SO_3。$$

式中 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 和 $CaSO_4$ 为水泥中矽酸三鈣、矽酸二鈣、鋁酸三鈣和鉄鋁酸四鈣及石膏(算成硫酸鈣)的百分含量;

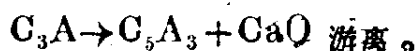
S 、 A 、 F 和 SO_3 为水泥中二氧化矽、三氧化鋁、氧化鉄和 硫酸酐的百分含量。

在这种情况下, 当計算化合物的量时, 飽和系数 KH 的計算应考虑游离氧化鈣 ($C_{\text{游离}}$)、未化合的二氧化矽 ($S_{\text{游离}}$) 和硫酸酐的存在。

$$KH = \frac{C - C_{\text{游离}} - 1.65(A - 0.64F) - 1.4F - 0.7SO_3}{2.87(S - S_{\text{游离}})}。$$

B.H. 金德的計算属于熟料的煅烧和冷却都达到完全平衡的情况。假使象在实际生产中煅烧所发生的那样, 熟料冷却較快且未达到完全平衡, 則熟料中除 C_3A 外还有 C_5A_3 。后面这个化合物大量溶解于 C_4AF 中, 因此用显微鏡在熟料中不能发现它。

这个问题在第六章要詳細說明, 在这里結合水泥化合物計算公式的討論提出下列情况: 在水泥生料煅烧时, 在烧成带之前配合料中含有 C_2S 、 $C_{\text{游离}}$ 、 C_3A 、 C_4AF 和一些少量不必考虑的化合物。在烧成带部分物料熔融, 同时全部的 C_4AF 和 C_3A 以及部分的 C_2S 变成熔融物。熔融时部分 C_3A 分解:



結果在烧成带的煅烧物料中, 游离石灰的量就增加, 当它在烧成带由于与 C_2S 作用而完全被吸收时, 形成的 C_3S 比不考虑 C_3A 分解出的石灰时为多。根据其后熟料的冷却速度可能有两种最重要的情况:

1) 若熟料在烧成带后冷却很快(这是现代水泥窑的特点), 則在熟料中将增加 C_3S 的含量;

2) 当熟料慢冷时过剩的 C_3S 分解, 而析出的石灰与 C_5A_3 作用, 将以前分解的 C_3A 量還元。这种情况就符合 B.A. 金德的計算公式。

根据以上述, 用金德的方法計算而得的 C_2S 較实际为多, 所得的 C_3S 較实际为少。若要得到熟料中矿物含量較准确的数值, 按照第一

种情况必須估計到不仅矽酸盐 (C_3S 和 C_2S) 有碱度的差别, 鋁酸盐 (C_3A 和 C_4A_3) 也有。因此必須采用鋁酸盐的氧化鋁石灰飽和系数的概念, 这用 K_A 表示。M. И. 斯特列尔可夫曾經給鋁酸盐系数下过定义, 他还建議用这个系数作为計算熟料矿物組成的計算公式[5]。

斯特列尔可夫計算 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4A_3 的公式可写成下式:

$$C_3S = 4.07(C - C_{\text{游离}}) - K_A \cdot 6.72(A - 0.64F) - 5.7F - 2.85 \cdot SO_3 - 7.6(S - S_{\text{游离}});$$

$$C_2S = 8.6S + K_A \cdot 5.07(A - 0.64F) + 4.3F + 6SO_3 - 3.07(C - C_{\text{游离}});$$

$$C_3A = 5.96(K_A - 0.555)(A - 0.64F);$$

$$C_4A_3 = 4.31(1 - K_A)(A - 0.64F)。$$

要計算鋁酸盐系数, 必須用显微鏡求得熟料中矽酸三鈣(C_3S)_φ的实际百分含量。然后測出熟料的化学成分, 用金德法計算出(C_3S)_κ, 知道了(C_3S)_φ和(C_3S)_κ就能計算鋁酸盐系数。

$$K_A = 1 - \frac{(C_3S)_\phi - (C_3S)_\kappa}{6.72(A - 0.64F)}。$$

窑內烧成帶形成的液相量是熟料的重要特性, 因为液相量与煅烧的难易、材料上的窑皮以及熟料顆粒形成大块等有关。

根据許多試驗, 现在可以比較准确地标出熟料中熔融物的量[11] (詳見第六章)。

在实际生产的熟料中, 液相量波动于17%到40%, 液相最恰当的含量应为25~30%。

第二章 研究方法

本章中主要叙述在研究水泥相組成时所采用的方法。水泥的一般物理檢驗和化学分析方法, 在通用的教学参考书和指导书中都有所闡述, 其中很多方法规定了相应的标准和技术条件, 并为水泥部門工作的专家所熟悉。

这里討論的主要是在科学研究工作中应用的方法。其中有些方法

已被水泥工业工厂的化验室广泛采用，例如显微镜分析法就是；X—射线分析和相的化学分析法显然近年来也已经开始在工厂中实际运用。其他的方法则主要是在进行研究工作的实验室里采用。

苏联水泥工业实验室和研究所不断地扩展，要求更广泛地普及这些方法。

1. 机械分析(按比重分离)

各种水泥的组成中各个相(矿物)的特点一般是成分复杂，并常以固溶体的形式包含各种杂质。

这些相(例如阿利特、贝利特、才利特和其他构成熟料的相)的化学组成，与研究水泥熟料的物理化学系统时由各种合成试剂结晶所制得的矽酸盐、铝酸盐及铁酸盐的组成(见第三章)不是完全相同的。在某些情况下，至少少量上述的杂质对水泥的技术性能也会有重大的影响。因此除合成各个相外，分析从实际生产的水泥中用机械方法分离出来的各个矿物，具有巨大的意义。

应用比重大且与水泥组成不起化学反应的液体来达到这种分离。由于水泥矿物的单个颗粒一般是极微小的，约5~50微米，并且彼此紧密共生，所以为了有效地分离它们，就要求将原始物料磨得很细，此时制得的产品多少具有单矿物的性质。要想完全分离则即使是磨得非常细时也不能达到，但完全有可能分出主要含有的某种结晶相或玻璃相的部分，这些相是需要进一步研究的。其中我们曾经研究过波多尔工厂的波特兰水泥熟料中铁铝酸盐晶相的组成。

预先在细粉碎的磨机中(例如胶体磨或超细磨)将物料进行粉磨可达到更完善的分离。这些磨机可制得粒度为0.5~1.0微米的细小部分。这些磨一般不是磨出粒度完全相同的物料；在这些物料中除去主要的非常细的物料外，还发现有较粗的颗粒。应该用一种与所研究的物质不起化学作用的液体把这些粗颗粒沉析出来。

借助于比重大的液体在简单的长漏斗中分出水水泥细粉中各个矿物的企图(如A.E.托尔涅波姆早在1898年采用过的方法[1])未得到良好的结果。用高转速离心机(3000或6000转/分)或转速更快的超高速离心机时，可得到较完善的分离。

欲分离出波特兰水泥熟料的各个组成，特别是熟料中的铁铝酸相，可以采用下面的方法。

将干燥好的磨细熟料加入装有二碘甲烷的玻璃试管中，二碘甲烷是以100°C仔细烘干过的，其比重为3.3。用白金丝搅拌试管内的粉末，这时不应发现有粉末粘结成团，如有，就不可能将物料较好地分离，而需要把粉末更仔细地干燥；当没有粘结成团的情况时，就放入高转速的电动离心机中进行分离。第一次处理15~20分钟。这时大部分物料悬浮着，而小部分主要由铁铝酸钙和方镁石(MgO晶体)组成的重的部分聚集在试管底部。以后，不从试管内取出物料，而用白金丝小心地分别搅拌这两层，再重新用离心机分离15~20分钟。这种操作继续到聚集在试管底部之重的部分的数量停止增加时为止。

为了尽量把重的部分提取出来，实际上重复上述操作三次就足够了。在离心机中处理之后，用倾泌法分出上面轻的部分，然后用苯洗涤这二部分。用3~4克的水泥同时装入离心机的四个试管中，用这种方法能分出约0.1~0.2克重的部分。

借助于显微镜的观察来检查所得分出物的组成，发现在重的部分里主要集中了深色矿物；少量的较轻的铝酸钙和矽酸钙杂质，由于它们与深色矿物紧密共生，在粉碎时没有完全分离而混入重的部分中。在轻的部分未发现大量的有色矿物部分，后者还可以反复地用离心机再分离出去。

为了更进一步纯净重的部分，再用离心机在纯二碘乙烷中把它分离，因而就顺利地除去了大量比重小的颗粒。这种按比重分离各部分组成的方法，在研究水化了的水泥时也被采用。熟料和水化了的波特兰水泥的主要组成部分的比重如下：

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \dots\dots\dots 3.224$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 2.10 \sim 2.15$
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \dots\dots\dots 3.28$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 2.52$
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 3.04$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 2.8$
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 2.69 \sim 2.71$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \dots\dots\dots 2.24$
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 3.77$	未水化颗粒 $\dots\dots\dots 3.10 \sim 3.15$
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 4.01$	
$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \dots\dots\dots 2.98$	
$\text{MgO} \dots\dots\dots 3.58$	

假如硬化了的水泥也能被磨細到可以将水化物彼此分开来时，就可以将水化了的水泥进行分离。但这是一个比分离熟料組成更困难的任务，因为在多数情况下水化物是包围在水泥顆粒周围的胶状膜。

欲分离水化物可以应用下面的方法：将硬化了的水泥試体在105°下干燥，然后和苯一起在胶体磨內磨細，所得悬浊液主要是由5~6微米大小的顆粒組成，并含有少量較大的顆粒。

制得的悬浊液在轉速为6000或15000轉/分的离心机中分离。分离是在四溴乙烷、溴乙烯和苯的混合液中进行；混合液的比重是根据計算配成使水化物在其中能够分离而选出的。在用离心机分离后所得的部分，由于仔細地用显微鏡分析、化学分析、和X-射綫分析的结果，可以更詳細和深入地研究水泥熟料和水化了的水泥中含有的矿物相組成。

2. 岩 相 分 析

研究水泥熟料、高炉矿渣、建筑砂浆、混凝土和类似物料的相組成和显微結構时，必須包括应用显微鏡分析法的研究。

水泥中各个矿物顆粒通常是非常小的，例如熟料組成中的各个矿物，其截面尺寸一般在0.005至0.050公厘之間。在强烈煅烧的熟料中，有些矿物顆粒的尺寸可至很大——从0.1至0.5公厘，但这是很少见的。因此为了确定某种矿物的存在并計算它們相对的数量，就必須在显微鏡的高度放大下来研究特制标本中的熟料和其他物质。詳細的显微鏡研究技术在專門的指导书〔2〕中叙述；这里我們仅涉及各种材料特殊的和最主要的問題。

当在反射光中研究时，就应用类似金相学中研究金属結構时所用的反光磨片。有时采用透明的磨片，它有可以在透射光和反射光中来綜合研究其結構的优点。

两种方法各有其优缺点。当在透射光中观察时，可以測定一系列的光学常数，它們正确地反映出所研究的物质中某个相的本質——它的折射率、双折射、消光角和光軸角等。另一方面，在透明磨片中結構显现得不够清楚，这是由于沿磨片的厚度方向小顆粒和細晶体互相掩盖而妨碍光綫在磨片內的分布。在反光磨片中光只从标本的表面反

射，因此各个顆粒的外形显现得非常清楚。在这种情况下，各个相的区分是依靠采用不同的侵蝕剂；它們选择性地与很好磨光的磨片表面相互作用。建議采用蕃紅花粉，氧化鋁，苦土粉，氧化錫等作为研磨料；它們能使被加工的表面具有鏡样的光泽。

物質的某些組成部分，例如在波特兰水泥熟料中氧化鎂的細小晶体——方鎂石，或在矿渣中的球形金属渣，在試件精細研磨时就可以看出。

一般在反射光中的研究包括了磨片表面一系列的順次加工，它逐步地显示所研究物質的某些結構組成。

在表 1 列举了供研究水泥熟料磨片时的各种試剂之名称，它們是各个学者所推荐的。

供侵蝕波特兰水泥磨片用的試剂

表 1

試 剂 組 成	侵蝕時間	溫度(°C)	显 示 的 相
1%硝酸的酒精溶液	2~3秒	室 溫	阿利特，貝利特
蒸餾水	2~3秒	室 溫	CaO
10%苛性鉀的水溶液	15秒	30	富氧化鐵的玻璃体
草酸的酒精溶液(10立方公分的酸加90立方公分的95%之乙醇)	5~15秒	室 溫	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
4份10%的NaOH和11份10%的			$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Na_2HPO_4 之混合液	60秒	50	富氧化鐵的玻璃体相区分
浓墨氟酸	2~3秒	室 溫	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
摻水的 HF 溶液(1:10)	30~60秒	室 溫	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
0.4%的硼砂水溶液	10分	室 溫	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
1立方公分的 H_2SO_4 和85%的酒精溶液	—	室 溫	分出中間体的結構
乙二醇酒精溶液	每小时	室 溫	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
MgSO_4 溶液	同上	室 溫	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
HF 蒸汽	3秒	室 溫	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
0.25 NHNO_3 的酒精溶液	5秒	室 溫	少鐵之玻璃体
0.25立方公分的 5 N 醋酸在100立方公分乙醇中的溶液	45秒	室 溫	CaO, 阿利特, 貝利特

在适用于侵蝕磨片的許多試剂中，实际上一一般采用其中不多的几組，依次侵蝕就能显示足够清楚的图象。

例如O.M.阿斯特雷耶娃和Л.Я.罗巴特尼柯娃[3]建議：开始处理磨片表面时，用1:3的水和酒精的混合物处理60秒鐘，以显露出游离石灰；再下去是以百分之一的硝酸(比重为1.42)的乙醇溶液侵蝕2~3秒，用滤紙揩去試剂，再在已被侵蝕的区域用蒸餾水同样处理2~3秒，然后揩干磨片表面。在显微镜下研究这样的表面时，很清楚地显现出圆球形的貝利特顆粒，棱柱状的和片状的阿利特晶体以及透明的中間体。

再用10%的KOH水溶液侵蝕，可分出熟料中的含鉄玻璃体。根据Г.В.瓦尔德[4]的建議，欲显现出熟料中的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ，可用蒸餾水侵蝕磨片5秒鐘，在酒精中洗滌之后，通过黄綠色的滤光片观察。在这种情况下，鋁酸盐具有深色(近乎黑色)，而玻璃体呈现浅灰色。为了更好地显现熟料中的玻璃体部分，建議再用1%的 HNO_3 酒精溶液侵蝕数秒鐘。

M.И.斯特烈尔柯夫[5]提出了万能侵蝕剂，它使磨片中存在的波特兰水泥熟料的主要矿物能以最简单的标志——不同的顏色——显示出来。当以这侵蝕剂处理磨片45秒鐘时，游离石灰成紫紅到綠的顏色，阿利特被染成藍色，貝利特具有褐色，而含鉄成分帶有白色。侵蝕剂的組成在前面已經列出了(表1的最后一行)。

泰伐西[6]推荐下列試剂以供研究高鋁水泥的結構时显示各个結構組成之用(表2)。

侵蝕高鋁水泥熟料磨片的試剂

表 2

試 剂 組 成	侵蝕時間	溫度(°C)	显 示 的 相
蒸餾水	10~15秒	100	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —2克	3~5分	100	鋁方柱石
NH_4Cl —2克			
H_2O —100立方公分	1~2分	室 溫	$\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
HF			
1%的硼砂水溶液	30 秒	100	$\alpha'-5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
40立方公分的10% NaOH 溶液和 10立方公分的磷酸鈉溶液	45~60秒	50~55	碱性鉄鋁酸鈣 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$