

水泥熟料矿物在 硬化过程中的相互作用

С. Д. 奥考洛考夫 著

閔 盤 榮 譯

建筑材料工業出版社

本書中載有對水泥膠凝性質進行廣泛試驗研究的結果。這種水泥是作者用合成的波特蘭水泥熟料的礦物及其混合物制成的，同時書中也引証了對不同礦物組成的水泥的強度指標並指出在一定用途的條件下，用這種方法改變水泥的建築性質的可能性。

本書可作為建築工業及建築材料工業的工程技術人員的參考書，同時亦可作為科學研究工作及實驗室工作者參考之用。

С.Д. ОКОРОКОВ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИНЕРАЛОВ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА В ПРОЦЕССЕ
ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

СТРОЙИЗДАТ НАРКОМСТРОЯ (МОСКВА
ЛЕНИНГРАД 1945)

水泥熟料礦物在硬化過程中的相互作用 閔盤榮 譯

1957年5月第一版 1957年5月北京第一次印刷 1,855冊

787×1092· $\frac{1}{2}$ ·字30,000·印張1 $\frac{3}{4}$ ·定價(10) 0.24元

北京市印刷一廠印 新華書店發行 書號 0063

建築材料工業出版社出版(地址:北京市復興門外南土路)
北京市書刊出版業營業許可証出字第094號

水泥熟料矿物在硬化过程中的相互作用

С. Д. 奥考洛考夫著
閔 盤 荣 譯

目 录

引 言	(4)
第 一 章 由单独熟料矿物所組成的膠凝物的活性	(5)
第 二 章 純粹熟料矿物混合物所組成的膠凝物的强度	(17)
第 三 章 不同矿物組成的波特蘭水泥的强度	(37)
第 四 章 熟料矿物，它的混合物及矿物組成不同的 波特蘭水泥的硬化热	(41)
結 論	(45)

引 言

众所週知，波特蘭水泥熟料是由数种矿物所組成的混合物。假使將所得純粹的各种矿物，分別地粉碎，然后加水拌合，則硬化所得的产品，按其性質而言，与硬化的波特蘭水泥的性質远不相等。

在文献上，不止一次地指出，波特蘭水泥水硬性的主要实现者，即矽酸三鈣 (C_3S)，在其純粹状态时，其机械强度亦与波特蘭水泥的强度不相同。在彼此隔絕的試驗条件下其他熟料矿物的水硬性表現得更为緩慢。所有这些都說明了一个問題，即波特蘭水泥熟料的各个矿物在硬化时遭受水化和水解作用而生成新的产物，这些新的产物或者加快，或者延緩其他波特蘭水泥矿物的硬化过程。尤其是在历史文献上关于这个問題所發表的意見是矽酸三鈣在硬化时，最易水解，在水解时，分出氫氧化鈣，而它为矽酸二鈣硬化的催化劑。同时，我們亦可以作相反的假設，即波特蘭水泥熟料的組成中，可能也含有不是加速，而是延緩显示矽酸鈣水硬性的矿物。

由上所述，研究水泥硬化时各种矿物的相互作用，从而确定它們在形成水泥的硬化产品的重要性質中所起的作用及意义無疑地是一件有極大兴趣的事。这种研究，可以确定各种熟料矿物在如何的配合下及怎樣的百分比下才能保証波特蘭水泥具有最合理的性質。

关于各种不同的熟料矿物对波特蘭水泥硬化过程及放热量的影响，可以用下列二种試驗方法来判断：

- 1) 或者試驗分別制得的波特蘭水泥熟料的純粹矿物。
- 2) 或者觀察一系列含有不同矿物組成的熟料的試驗結果。

在本著作中，由后面的叙述可知，我們同时采用了以上两种方法。

第 一 章

由单独熟料矿物所组成的胶凝物的活性

波特蘭水泥，一般說来，是由相当多的矿物所組成，然而其中最重要者，不論从在熟料中的含量而言，或从其对最后产品性質的影响而言，仅仅不过以下六种：

- 1) 矽酸三鈣…… $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$
- 2) 矽酸二鈣…… $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$
- 3) 鋁酸三鈣…… $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}_3\text{A}$
- 4) 三鋁酸五鈣…… $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{C}_5\text{A}_3$
- 5) 鋁鉄酸四鈣(褐針鍊矿)…… $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$
- 6) 鉄酸二鈣…… $2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_2\text{F}$

在波特蘭水泥熟料中，含量最多者为第一及第二种矿物，通常它們佔有 70—80%。剩下的 20—30% 則为上述其他所有的矿物，这些矿物，通常統称为熔剂矿物。

可以很有趣地指出，对于化学成份極為不同的波特蘭水泥，其矽酸鹽矿物与熔剂矿物之間的比例实际上保持为常数，即平均 75:25。

然而，每一組中，矿物的組成可以变更。对于波特蘭水泥來說，矽酸鹽可以在極大的限度內互相代替。对于熔剂矿物，亦为同样情况。后种情况，在波特蘭水泥中，实际上有时几乎仅

仅为一种矿物。例如，在白水泥中，熔剂矿物几乎只有一种 C_3A ，而在铁质水泥中，仅仅只有 C_4AF 。

在某些波特兰水泥中，某种矿物的含量特别多，（与普通水泥的正常含量相比较），因此，我们给这些水泥以与某矿物相应的专门名称，例如，铝酸盐波特兰水泥，阿立特（алитовый）波特兰水泥等。

为了名称的规律化，对于不同矿物组成的各种波特兰水泥，当时* 我们建议采用下列名称：

1) 按矽酸盐矿物的比例：

- а) 阿立特波特兰水泥 $C_3S : C_2S > 85 : 15$;
- б) 普通成份的波特兰水泥 $C_3S : C_2S = 50 : 50$ 至 $85 : 15$;
- в) 貝立特波特兰水泥 $C_3S : C_2S < 50 : 50$;

2) 按熔剂性矿物的比例：

- г) 铝酸盐波特兰水泥 $C_3A : C_4AF > 70 : 30$;
- д) 普通成份的波特兰水泥 $C_3A : C_4AF = 70 : 30$ 至 $30 : 70$;
- е) 才立特波特兰水泥** $C_3A : C_4AF < 30 : 70$;
- ж) 弗里特波特兰水泥 $C_4AF : C_2F < 70 : 30$ 。

当所考察的波特兰水泥同时含有较高量的某种矽酸盐矿物及熔剂矿物时，我们加上二个形容词来称呼这种波特兰水泥。例如，铝酸盐-阿立特水泥，铝酸盐-貝立特水泥，阿立特-才立特水泥，阿立特-弗里特水泥等。

在我们的工作中所用前述六种矿物，均在实验室内合成。合成矿物时采用了化学纯粹的药剂，这在实验室中，是完全有可能得到

* 見 1941 年 3 月 14—18 日在莫斯科由人民建設委員會技術會議和建築者的全蘇科學技術工程學會召開的混凝土和水泥界的科學研究工作會議的報告。

** 譯者註：原文為 браунмиллеритовые портландцементы，因 C_4AF 可稱為 браунмиллерит 或 целит，譯者採用后一名称，即 целитовый цемент。

的。作为合成矿物的藥剂如下：1)国家銷售的实验室藥剂，純碳酸鈣；2)斯維尔德洛夫工厂的沉淀性矽酸；3)国营列宁格勒光学玻璃厂的化学純粹的無水氧化鋁；4)国家銷售的实验室用藥剂，化学純粹的氧化鐵。所有以上原料都預先粉碎至完全通过 10000 孔/平方厘米的篩，然后再进行化学分析。每种原料分析兩次，仅当兩次分析結果合乎所須正确度时，分析才認為正确。

化学分析結果列入表 1。

用于配制熟料矿物的原料的化学成份

表 1

	碳酸鈣	矽 酸	氧化鋁	氧化鐵
SiO ₂	—	92.38	0.20	0.07
Al ₂ O ₃	0.51	0.88	98.74	—
Fe ₂ O ₃	0.09	0.02	—	98.62
CaO	55.33	0.86	—	0.47
MgO	—	—	—	—
SO ₃	—	—	—	—
灼燒損失	44.06	5.87	1.06	0.59
总 和	99.99	100.01	100.00	99.75

根据已知化学分析，計算各种原料間的配合比例，这些原料是为了配制所需熟料矿物所必需的。在計算原料的配合比时，必須注意到可能掺入的杂质，同时必須注意到那些杂质需要一定量的氧化鈣与它們化合。

适当的配合比計算好之后，將原料裝于磁球磨机中很小心地混合，所得到的混合物用少量水潤湿以形成泥濘狀的物料，然后将这物料用 200 公斤/平方厘米左右的压力压成对徑不大于 7 厘

米的圓柱体或立方体。

由上述方法得到的原料混合物于二种不同的爐子中煅燒，矽酸鹽在以石油为燃料的爐中煅燒，其他矿物在有矽碳电阻棒的电爐中进行。煅燒制度，即煅燒的最高温度；煅燒時間；在最高温度时所持續的時間及冷却速度等，依照形成各种熟料矿物的温度条件而作不同的規定，然而在所有条件下煅燒仅至燒結状态，而决不煅燒至熔化，这为各种矿物煅燒时的相同之点。

經驗指出，为了氧化鈣能与酸性氧化物完全結合，一次煅燒是不够的。欲得完全均匀的成品，只有采用多次煅燒。为了多次煅燒，于第一次煅燒之后，必須將物料磨得極細，然后加少量水潤湿及压型，以便重新煅燒。

制成的矿物是否已合乎要求的檢定，一方面按众所週知的瓦伊特法測定是否含有游离氧化鈣，另一方面，用显微鏡分析（获得完全确定的光学常数）。

当煅燒时，我們必須特別注意不使杂质混入矿物，最主要的杂质是爐襯。为了达到此目的，我們采用了不与煅燒产品起化学作用的特殊耐火材料所制成的絕緣里襯。除此之外，还采用下列預防措施：

- 1) 于里襯及煅燒物之間，放以已制成的矿物的顆粒体；
- 2) 在煅燒过程中煅燒物与里襯接触的下層，于煅燒結束后切去。

所有以上措施，足以保証所制成的矿物完全不为外来杂质所掺杂。在本實驗中，矽酸三鈣是在石油爐中經過五次煅燒后才获得的。煅燒的最高温度为 1550°C ，在該温度时保持 5 小时，每次冷却都采用驟速冷却，即样品于最高温度时所須持續的時間結束后，立刻从爐中取出，而在空气中冷却。

按外形，煅燒的成品如下：

第一次煅燒后——粉末狀；

第二次煅燒后——粉末狀；

第三次煅燒后——部分粉末狀，部分为塊狀物；

第四次煅燒后——不緊密的塊狀物；

第五次煅燒后——緊密的塊狀物。

矽酸二鈣于下列情況下，經過四次煅燒而获得：

	煅燒溫度	最高溫度时所維持的時間
第一次煅燒	1400°C	5 小时
第二次煅燒	1500°C	5 小时
第三次煅燒	1550°C	5 小时
第四次煅燒	1550°C	5 小时

第三次煅燒之前，于磨細的产品中，加入为产品的 0.5% 的硼酐(B_2O_3)。每次冷却都采用驟然冷却。第一次及第二次煅燒后，于空气中冷却，而第三次及第四次煅燒后，于水中冷却。第一次第二次煅燒后，产品为粉末狀，第三次煅燒后为塊狀及部分粉末狀，第四次煅燒后，成品为緊密的塊狀物。

鋁酸三鈣經過四次煅燒而获得，煅燒溫度为 1380°C，于該溫度时維持 4 小时。冷却采用緩慢冷却，煅燒是在电爐中进行。第一次煅燒后，产品呈緊密的燒結狀。

当配制鋁酸三鈣时，与前二种熟料矿物相反，溫度过高，可能反而有害。这可以用下列理由来解釋：鋁酸三鈣于 1535°C 时已經分解成氧化鈣和液体。除此之外，鋁酸三鈣以 5:3 的鋁酸鹽形成熔点为 1395°C 的低熔点混合物。后种事实决定了选择煅燒溫度为 1380°C，該溫度沒有超过危險極限，同时对于 CaO 及 Al_2O_3 間反应的快速进行亦已足够。当溫度过低时，則 CaO 与

Al_2O_3 的結合进行得非常緩慢。

三鋁酸五鈣經過三次煅燒而获得，煅燒温度为 1350°C ，每次于最高温度时保持 4 小时，煅燒于矽碳电爐中进行，冷却方法采取空气中緩慢冷却。在各种情况下，获得的产品立即成为紧密的燒結物。

C_4AF 是熔点为 1415°C 的極易生成的化合物。它的配制不会引起特殊的困难。在本实验中，它是在矽碳电爐中經過二次煅燒而获得的，煅燒温度为 1350°C ，最高温度时的保持时间为 3—4 小时。冷却方法为空气中緩慢冷却。

C_2F 的获得，如 C_4AF 一样，比較容易。 C_2F 于 1436°C 时熔化并且开始分解。虽在比較低的温度下，但 C_2F 的生成反应过程进行得相当快地。

C_2F 是于矽碳电爐中經過二次煅燒而获得，煅燒温度为 1350°C ，在該温度时維持 3—4 小时，冷却法采用在空气中緩慢冷却。二次煅燒后，成品已为不含游离氧化鈣的均匀的制剂*。

所得产品化学組成的数据列入表 2。岩相研究的結果列入表 3。

用以上方法所制得的純粹熟料矿物分別地粉粹至相同的細度，然后用 4900 及 10000 孔/平方厘米的篩子来校对被粉粹的矿物的細度。粉粹矿物細度的数据列入表 4。

由于制得純粹熟料矿物給操作帶來很大的困难，因此每一矿物仅仅只能得到有限的量。由于这个原因，这些矿物机械强度的試驗只能在居尔仪器上进行。众所週知，按这种方法試驗耐

* 获得純粹熟料矿物之方法的詳細說明，可參看列宁格勒以莫洛托夫命名的工程学院著作集第三集（1940 年）С. Д. 奥考洛考夫 С. И. 伏列富松及 Т. Н. 普拉科沃伊合著的“波特蘭水泥熟料矿物的合成”第 91 頁至 125 頁。

波特蘭水泥矿物的化学組成

表 2

矿物的名称	組成	灼燒 損失	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO 总和	CaO 游离态
3CaO·SiO ₂	理論	—	26.31	—	—	73.69	—
	实际	0.31	26.18	0.34	痕跡	73.48	0.21
2CaO·SiO ₂	理論	—	34.88	—	—	65.12	—
	实际	0.18	34.64	0.45	0.05	64.90	0.13
3CaO·Al ₂ O ₃	理論	—	—	37.73	—	62.27	—
	实际	0.39	0.08	37.71	—	62.22	0.40
5CaO·3Al ₂ O ₃	理論	—	—	52.17	—	47.83	—
	实际	0.13	—	52.11	—	47.78	—
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	理論	—	—	20.98	32.86	46.16	—
	实际	0.23	0.07	20.93	32.79	46.21	0.11
2CaO·Fe ₂ O ₃	理論	—	—	—	58.74	41.26	—
	实际	0.20	0.04	0.38	58.11	41.46	0.20

压强度时，試体采用 $1.41 \times 1.41 \times 1.41$ 表面积为 2 平方厘米的立方体。为了試驗，配成按重量比为 1:3 的砂漿(一份欲試驗的矿物，三份所謂居耳沙，沙为通过篩子 225 孔/平方厘米而留于 900 孔/平方厘米 篩上的部分)。用于配制立体的砂漿合一小部分水，其硬練稠度应使所得的立方体有湿的表面，但压縮时不分离出水来。配制时的压力为 100 公斤/平方公分。为了延緩凝固过程，每种熟料矿物中一律加入粉碎的二水石膏 2 %。

純粹熟料礦物岩相研究的結果 *

表 3

礦 物 名 稱	岩 相 描 述
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	最后制成的 C_3S 几乎全由折光系数为 $n=1.715 \pm 0.004$ 的各向同性的顆粒所組成。 C_2S 的顆粒十分少，游离氧化鈣不显見。
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	在磨片上，样品完全由大小为 0.037 至 0.14 毫米具有鮮艳極光性的 C_2S 的顆粒所組成。在顆粒中，能見到生成半合成的双晶($\alpha\text{-C}_2\text{S}$)，有时由互相交錯的双晶生成复杂的双晶作用。
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	在油浸剂中研究最后的成品时，可以見到完全是折光系数 $n=1.715 \pm 0.004$ 各向同性的 C_3A 的顆粒。同时亦可見到折光系数較 C_3A 为小的各向同性的生成物(玻璃体)。
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	在制成的鋁酸鈣(5:3)的磨片上，基本上为各向同性且穩固的 C_5A_3 的形狀，同时有極少量的極光性一鋁酸鈣(CA)的顆粒(唯一的顆粒)。在油浸时，所制成的产品为各向同性的 C_5A_3 的顆粒及少量的 CA 的顆粒($n_g=1.665$)。在 CA 顆粒生成的地方，同时存在黑色的分散性的散狀物。除此之外，尚存在少量具有折光系数大大超过 C_5A_3 的相(可能为組成接近于 C_5A_3 的玻璃体)。
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	在磨片上，成品为不透明的黑色物，在其中，可以見到極光性的棕褐色的 C_4AF 顆粒。折光系数为 $n_g=2.06, n_p=1.99$ 。
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	对成品进行岩相研究时，看出在磨片上，几乎全为不透明的黑色物，如采用拉查(Лазо)透鏡觀察，則可以看到該黑色物为紅褐色的 C_2F 顆粒所組成。用浸入法測定而得的折光系数为 $n_g=2.32 \pm 0.02, n_p=2.21$ ，極接近純 C_2F 的折光系数($n_g=2.29, n_p=2.20$)。

* 岩相研究是由 B. B. 拉平进行的。

各种熟料矿物的細度

表 4

矿物名称	篩余用 % 表示	
	4900 孔/平方厘米	10000 孔/平方厘米
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	8.6	16.2
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	8.5	12.3
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	8.7	18.2
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	7.8	23.8
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	5.2	12.4
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8.7	15.7

制成的立方体在試驗之前，貯存于有湿气的干燥器中。放置干燥器的房間温度为 $15^{\circ}\text{—}20^{\circ}\text{C}$ 。試体試驗的期限为 3 天，7 天，28 天，3 个月及 6 个月。加压操作是在阿姆斯特列尔万能机上进行，該机的标尺为 500 公斤，对于特别坚实的試体为 1000 公斤。每一期限，試驗四个試体，最后結果采用所有試体的算术平均值。

众所週知，用居尔仪器試驗时，其極限耐压强度較用 $7.07 \times 7.07 \times 7.07$ 公分标准試体試驗时所得的耐压强度約低 $\frac{1}{2}$ 。因此，为了使其接近于标准試驗結果，以后書中所述之强度数字都增加了一倍。

如上所述，当进行試驗时，試体不是养护于水中，而是养护于潮湿空間。其所以如此，有下列理由：于被試驗的試体中，不仅有相当快地硬化的物質，而且同时也有硬化过程極為緩慢的物質。对于这类物質，由我們过去的工作經驗知道，在头 3—7 天中，有时甚至更多的日子，决不可以采用水养护法。因此不得不

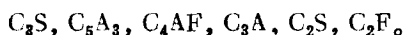
把一部分試体早些放入水中，而另一部分迟些放入水中，这样就产生了养护情况不一致，以至無法比較所获得的結果。除此之外，小試体長期养护于水中，不得不認為有析出氧化鈣的可能，以至引起結果的不正确。所有以上所述，迫使我們采用湿空气养护法。

当进行水化时，我們發現某些砂漿虽然加了石膏，但仍容易失去可塑性（快速凝固）。特別是鋁酸鹽 C_3A 和 C_5A_3 ，这种現象就更为严重，在这种情况下，为了得到更可靠的結果，我們采用下列二种措施：1) 砂漿的拌合量要少，一次調合量不超过六个試体，2) 試驗这种矿物时，采用多次試驗法，在各个期齡中，重复地配制試品，重复拌合操作时，要相隔 2—4 星期。其次，对于某些矿物，采用数次試驗的結果(見表 5)。由結果可以看出，它們是十分相近的，我們采用所有結果的平均值作为相当矿物的强度。

所得关于各种熟料矿物强度的数据列入表 5 中。在表中，既列入强度的絕對值（公斤/平方厘米），同时亦列入以 28 天强度为 100% 的相对值。后种数据更明显地可以看出强度生长的速度，这种速度，对不同的矿物來說，差別甚大。

考察了表 5 中的数据之后，关于不同熟料矿物的性質，可以作出下列結論：

1) 按各种熟料矿物的硬化期齡为 28 天及 3 个月所能达到的絕對强度而言，熟料矿物应排成下列次序（按强度的遞減）：



以上次序对其他硬化期齡而言，有些变更。例如，对三天及七天的期齡而言，佔第一位者应为 C_5A_3 ，然后为按以上所指次序中的其它矿物，亦即得到下列次序：

純粹熟料矿物的耐压强度，用公斤/平方厘米及%表示 表 5

矿物名称	水 %	試 体 編 号	期 龄				
			3 天	7 天	28天	3个月	6个月
			耐压强度, 公斤/平方厘米				
3CaO·SiO ₂	13	—	247	316	430	588	590
2CaO·SiO ₂	13	—	5	14	35	43	115
3CaO·Al ₂ O ₃	18	1	55	87	64	84	63
	18	2	92	71	82	86	83
	18	3	83	91	69	118	51
		平均	77	83	72	96	66
5CaO·3Al ₂ O ₃	16	1	377	370	362	380	585
		2	326	332	372	436	531
		平均	352	354	367	408	558
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	13	1	110	125	128	165	280
		2	124	122	165	205	277
		平均	117	124	147	185	279
2CaO·Fe ₂ O ₃	13	—	0	0	0	0	0
			耐 压 强 度 %				
3CaO·SiO ₂	—	—	57	74	100	137	137
2CaO·SiO ₂	—	—	14	40	100	123	329
3CaO·Al ₂ O ₃	—	—	107	115	100	133	92
5CaO·3Al ₂ O ₃	—	—	96	96	100	111	152
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	—	—	80	84	100	126	190