

第六届国际水泥化学会议论文集 第一卷

水泥熟料化学

DILIUJIEGUOJISHUINIHUAXUEHUYILUNWENJI

中国建筑工业出版社

第六届国际水泥化学会议论文集

第 一 卷

水 泥 熟 料 化 学

钟 白 茜 谢 玉 声
戴 丽 莱 闵 盘 荣 译
闵 盘 荣 校

中 国 建 筑 工 业 出 版 社

《第六届国际水泥化学会议论文集》于1976年在莫斯科出版。全集分三卷：第一卷《水泥熟料化学》，第二卷《水泥水化与硬化》（分一、二册）；第三卷《水泥及其性能》。

本书为第一卷，包括水泥熟料化学方面的主要报告5篇，补充报告46篇，主要论述水泥熟料矿物和相组成的化学和结晶化学、水泥熟料矿物的形成机理及其结构变型、水泥熟料形成机理和水泥熟料相组成的现代研究方法。

本书可供水泥化学和工艺学领域的科学工作者和生产者，大专院校的教师、研究生和学生以及建筑业和其它有关工业部门的研究人员参考。

本书第一、二篇主要报告及其补充报告由钟白茜译，第三篇主要报告及其补充报告由谢玉声译，第四篇主要报告及其补充报告由戴丽莱译，第五篇主要报告及其补充报告由闵盘荣译。全书由闵盘荣总校。另外，杨南如也参加了部分校阅工作。

ШЕСТОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС
ПО ХИМИИ ЦЕМЕНТА
ТОМ I
ХИМИЯ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА
МОСКВА·стройиздат·1976

* * *

第六届国际水泥化学会议论文集

第一卷

水 泥 熟 料 化 学

钟白茜 谢玉声 译
戴丽莱 闵盘荣

闵 盘 荣 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：17³/₈ 插页：1 字数：466 千字

1980年12月第一版 1980年12月第一次印刷

印数：1—2,210 册 定价：1.65元

统一书号：15040·3777

前 言

1974年9月23日至27日在莫斯科召开了第六届国际水泥化学会议，从参加人数及科学报告提纲看，都超过了前五届会议，有37个国家的729名科学家参加了会议。

在会议上，提出了27份主要报告和194份补充报告，补充报告的材料归纳在22份主要报告中。有102名科学家参加了报告的讨论，由于会议科学报告提纲所安排的时间有限，会议参加者不可能都作口头发言，因此，有书面通报。

在提纲之外，听取了两篇新闻报导，一篇是在日本采用的煅烧熟料新工艺，一篇是德意志联邦共和国拟定的熟料的干法生产。

考虑到会议材料对在水泥化学和工艺学以及相近学科领域工作的科学家和专家具有一定的理论及实践意义，确认将这些材料编成会议论文集是适宜的（三卷集）。

会议论文的内容按科学报告提纲分成：

第一卷——《水泥熟料化学》；

第二卷——《水泥水化与硬化》（分一、二册）；

第三卷——《水泥及其性能》。

在第一卷中，刊载了开幕式和会议工作方面的材料，载入阐述水泥矿物和熟料化学及结晶化学方面的问题，以及杂质对单矿物结构特性影响方面的问题的报告。

研讨了熟料矿物形成过程和熟料结构变型以及不同因素对熟料形成过程的机理和动力学及熟料相组成的作用，叙述了该领域中的现代研究方法，载入了制造水泥熟料新工艺的简报。

第二卷阐述水泥的热力学和热化学、胶凝物质的规律、熟料矿物和水泥的水化机理、胶凝物质的水化硬化理论。阐明了硬化

水泥浆相组成的结果。列出了波特兰水泥水化产物的结晶化学数据和硬化水泥浆的结构及性质的数据。叙述了化学外加剂对水泥的水硬化过程影响的研究结果。

列出了高温高压对水泥水化和硬化的影响的研究材料，描述了研究水化过程的方法以及水泥的机械力学性能的试验方法。

在第三卷中，叙述了特种水泥的物理化学和建筑技术性能之间的相互联系的问题，广泛阐明了工艺的和在建筑中的应用范围及特种水泥[快硬和高强波特兰水泥、矿渣波特兰水泥、矾土水泥、膨胀水泥、堵塞（油井）水泥、白水泥和彩色水泥等]工业的科学-理论基础。

研讨了综合利用矿物原料，以联合生产水泥和其他工业产品的问题。

由于个别报告和讨论发言的内容过于庞大，在准备会议文集的过程中，在不损害内容的情况下作了一些精简。

会议论文集出版的准备工作由全苏水泥科学研究院和全苏建筑材料科学研究院的科技人员集体完成。论文集的最后编辑工作，在 А·С·鲍尔迪列夫（Болдырев）的总领导下由编辑人员完成。全苏水泥科学研究院的科技人员 М·Т·弗拉索娃娅（Власовая）、Т·В·库兹涅佐娃娅（Кузнецовая）和 Б·Э·尤达维契（Юдовичий）也参加了编辑领导工作。

编 者

序 言

第六届国际水泥化学会议论文集第一卷中，刊载了会议开幕式及会议进行过程中的正式材料和苏联组织委员会主席的发言，以及会议科学报告提纲的第一部分《水泥熟料化学》的5篇主要报告、46篇补充报告和20篇讨论发言。

材料中关于水泥矿物及熟料化学和结晶化学领域内的基础研究，阐述了纯矿物的结晶化学和结构特征的研究结果，这对于揭示工业水泥熟料的矿物特性具有重要意义。

总结了异类离子对基质矿物结构和性能影响的研究新成果，由于产生了这些矿物的化学和结晶化学的一系列问题（其中包括这些矿物的缺陷及结构排列秩序的破坏，形成过饱和的固溶体及其解体、熟料矿物相的不稳定性、矿物中氧化物的化学计算当量的破坏、杂质对多晶转变特性的影响等），以及这些因素对熟料主要矿物的不同变型的物理性质和水硬活性的影响。

刊载了水泥熟料主要系统及加入次要组分（其中包括氟化物、磷酸盐、硫酸盐、氧化镁、氧化锆）的系统的相平衡研究结果的综述，这些相平衡结果开拓了水泥矿物的形成、相平衡的存在和结构转变的概念，也可借此确定波特兰水泥的化学组成和技术性能之间的关系。

在本卷论文集中，还给出了测定熟料矿物组成的分析新方法。

水泥化学的重要问题之一是熟料形成过程机理及其结构变型，介绍了这方面的广泛材料，其中包括了许多新的数据，这些显著发展了该范围内的现有概念，其中反映了这方面的最迫切问题，从生料组分的热转变、中间相的产生及其组成与性质、新化合物的固相合成。详细叙述了关于液相组成和性质、在催化剂和

改性化合物作用下液相组成和性质的变化，以及液相对熟料矿物形成和在不同离子影响下，熟料微观结构变型的影响。

在本论文集卷末部分，介绍了研究熟料形成机理及熟料组成的先进的物理-化学方法新成就简况。

报导了X-射线衍射分析、电子探针、电子显微镜、物质结构中键的分析法及其他方法，其目的在于更深入地研究熟料矿物的形成过程，获得熟料矿物结构的相对原子轮廓和微观结构变化的结果，这些都是温度和组成的函数，揭示了相组成与其物理、化学和技术性能之间的关系。

刊载的材料反映了广泛的问题和近年来在研究水泥熟料化学方面、在制定最新的物理-化学分析熟料方法方面的成就，以及在这领域内进一步研究的主要方向，所有这些，对水泥工业和其他相近学科的科学工作者和专家具有很大的理论和实践意义。

目 录

前 言 序 言

主 要 报 告

- 一、水泥矿物的化学和结晶化学(苏联) 1
- 二、波特兰水泥熟料组分的结晶化学(法国) 13

补 充 报 告

- (一)阿利特的晶体结构和形态学(日本) 72
- (二)合成阿利特的高温性质(意大利) 81
- (三) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中硅酸三钙固溶体(丹麦) 88
- (四)正硅酸钙的多晶型现象(英国) 96
- (五)硅酸二钙固溶体的缺陷(苏联) 106
- (六)波特兰水泥熟料中硅酸盐相组成的区域(苏联) 113

主 要 报 告

- 三、波特兰水泥熟料的相组成(英国) 119

补 充 报 告

- (一)波特兰水泥熔融物的相平衡图(苏联) 144
- (二)氧化钙-氧化铝-萤石系统中铝酸三钙的稳定性(印度) 150
- (三) $\text{CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的部分相图(意大利) 158
- (四)锆对熟料矿物组成的影响(意大利) 167
- (五)过渡元素氧化物对熟料矿物相性质的影响(罗马尼亚) 177
- (六)熟料中氧化镁含量、压蒸试验及强度(西德) 190
- (七)氧化镁在熟料与水泥工艺中的作用(苏联) 197
- (八)磷酸盐波特兰水泥的研究(英国) 202
- (九)决定波特兰水泥熟料中铁铝酸盐和铝酸盐相组成的因素
及其对窑皮形成过程和熟料结粒的影响(苏联) 227

主 要 报 告

四、熟料形成过程的机理和熟料的结构变型（苏联）233

补 充 报 告

- （一）制造熟料时决定生料适宜性的统计公式（瑞士）279
- （二）原料的物理化学性质对于生料的反应能力和熟料矿物
形成过程的影响（苏联）284
- （三）关于波特兰水泥熟料的液相组成（苏联）293
- （四）波特兰水泥熟料液相的烧结过程（苏联）300
- （五）熟料冷却条件对水泥强度的影响（日本）309
- （六）波特兰水泥熟料烧结过程的研究（苏联）316
- （七）熟料形成过程的周期性（苏联）323
- （八）研究改性外加剂对熟料煅烧时CaO结合过程的影响
（苏联）333
- （九）冷却制度和改性掺合物对固化的熟料熔融物性质的影
响（苏联）337
- （十）快速煅烧用的合理配料组成（苏联）342
- （十一）在回转窑中低温煅烧熟料时的物理-化学过程（苏联） ...348
- （十二）煅烧时间对熟料性质的影响（意大利）356
- （十三）快速煅烧制得的C₂S相的早期硬化（印度）365
- （十四）低温合成贝利特的研究（苏联）371
- （十五）微量掺加物对波特兰水泥强度的影响（波兰）377
- （十六）在煅烧熟料时使用热、化学和机械活化（东德）386
- （十七）高频场中熟料形成的特点（苏联）394
- （十八）与其他产品联合生产时熟料矿物的形成特点（苏联）400
- （十九）在氯化钙熔融物中形成熟料（苏联）407
- （二十）关于高温下氯化钡与铝酸钙在固相条件下的相互作用
（苏联）418

主 要 报 告

五、研究熟料形成机理和相组成的现代方法（日本）423

补 充 报 告

- （一）采用KPΦ-1Б型量子仪对生料进行X-射线光谱分析
（苏联）462
- （二）采用X-射线衍射法测定熟料和水泥的相组成（苏联）467

(三) 采用X-射线光谱分析水泥中的石膏和矿渣 (苏联)	471
(四) 水泥熟料相分析的新方法 (南斯拉夫)	477
(五) 借助散射X-射线分析水泥体系 (美国)	486
(六) 波特兰水泥熟料的电子显微断面分析 (苏联)	496
(七) 水泥熟料和水泥石的断面复型的电子显微镜研究 (苏联)	511
(八) 用差热分析和光学显微镜方法研究熟料形成过程 (瑞士)	520
(九) 借助X-射线衍射和X-射线谱研究某些熟料矿物的结 果 (苏联)	528
(十) 原子吸收光谱法中内标准对测定水泥中钙的精确度的 影响 (法国)	539
(十一) 水泥生产化学控制中的新方法 (苏联)	542

一、水泥矿物的化学和结晶化学

Н·В·别洛夫 (Белов)

Е·Н·别洛娃 (Белова) ①

在科学的现阶段, 硅酸盐化学——首先, 它不是分析化学, 而是建立在立体化学化学计算基础上的物理化学。同时, 立体化学化学计算是以结晶化学、晶体化合物特性作为基础的, 晶体化合物的结构能借本身的晶格状态“自动反映”出来。结晶化学——X-射线结构分析——仅表观地给出化合物统计的结构特征。但是, 我们还将描述在物理化学动力学状态下固体化合物的结构。

硅酸三钙即阿利特 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$) 是主要的水泥化合物, 多年来没有获得它的结构分析。最近一年半来, 情况有了改善, 尤其是我们很好地合成了 C_3S 的单晶, 它的X-射线图上, 既没有分散的双线条, 也没有结构斑点, 因而排除了 C_3S 具有更高对称性的可能性。虽然压电性能不明显, 而三斜对称是无疑问的, 但对称中心问题尚不清楚。三斜晶胞参数: $a = 11.67$, $b = 14.24$, $c = 13.72 \text{ \AA}$, $\alpha = 105^\circ 30'$, $\beta = 94^\circ 20'$, $\gamma = 90^\circ$ 。密度为 $3.12 \sim 3.25$ 时, 此晶胞中含有 18 个 C_3S ($Z=18$), 能获得很好的特征图和首批的电子密度图, 但是存在着“有害的隐蔽因素”干扰结构分析: 所有图分解成更微小的部分。大的三斜晶胞分解成 24 个亚晶胞, 亚晶胞的参数为: $a' = 3.56$, $c' = 8.5 \text{ \AA}$; c' 的大小等于对角线 $\vec{a} + \vec{c} \approx 17 \text{ \AA}$ 的一半。

根据 $Z=18$, 在完整的晶胞中有 72 个 $\text{Ca} + \text{Si}$ 的较重原子, 在亚晶胞中 $\text{Ca} + \text{Si}$ 原子数为 3 个, 它们分布 (不十分精确) 在假六方型双中心晶胞的 3 个结点上。可以认为, 由于这个原因,

① 苏联科学院结晶学研究院。

故以前把所有阿利特结构都认为是斜方晶系型的。发散系数为11.9，完全有理由预计，在最近将完成 C_3S 的结构分析[结晶学研究院，Н·И·戈洛伐斯基科夫（Головастикиков）语]。

在硅酸三钙(C_3S)结构鉴定中获得了发散系数值为11.9之后，就有可能塑造 C_3S 的模型。图1-1和图1-2就是 C_3S 的两个投影图。杰弗里(Jeffery)模型的一般特征，也包括假斜方性保持着为先决条件之后，我们还是局限于此投影图，其中明显地出现由Ca-八面体（它的断面）组成一层板条，这些板条汇集成与空隙同样厚度的阶梯壁，孤立的Si-四面体分布于空隙中。 $CaO:SiO_2=3:1$ 很容易证实，在调和水及随后凝结的体系中氢氧化钙石层 $[Ca(OH)_2]$ 将起着主要的作用，Si-四面体分散埋没于氢氧化钙石层中，因此在相应的衍射图上不出现Si-四面体[1]。

根据最终产物硅酸三钙性状应该假设[1]在骨架中隐藏着亚晶胞结构——在CaO物质中，隐藏着 SiO_4 或 $Si_2O_7(?)$ （原文如此——译注）硅酸盐群。因此，简化的硅酸三钙结构——硅酸盐Y相似乎极为有意义。在1958年才合成了Y相[2]（表1-1），对于更重要的X相和Z相两相来说，它只处次要地位，进一步的工作却又证明是相反的情况。

Y相是弱水化的硅酸二钙 $(C_2S)_3H=Ca_6Si_3O_{12}H_2O$ ，它很容易从各种特性的原始混合料制得。

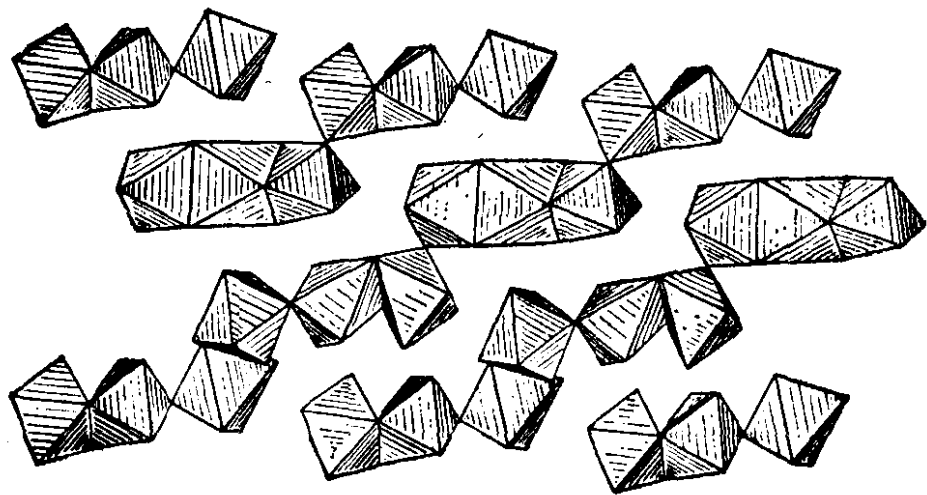


图 1-1 C_3S 由Ca-八面体构成宽的板条断面的结构投影
板条汇成阶梯壁

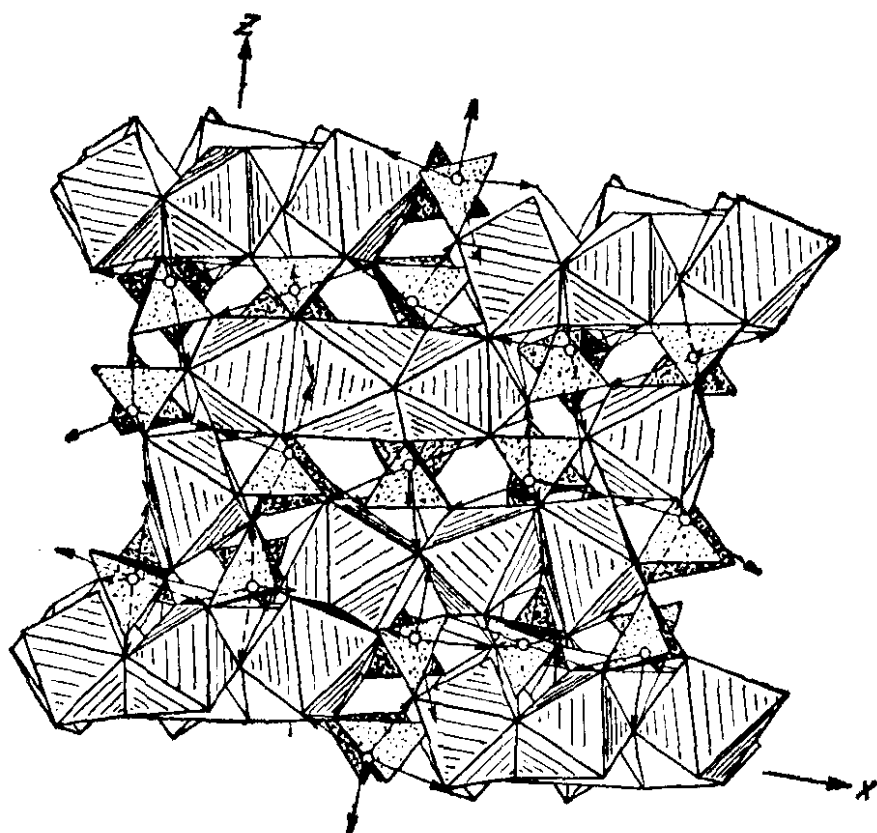


图 1-2 C_3S 具有孤立Si-四面体结构的投影图 (Si-四面体位于Ca-八面体所构成的壁之间空隙中)

实际上, Y相的三斜晶胞尺寸与 C_3S 的晶胞尺寸密切相关:
 $a=6.85$, $b=6.95$, $c=12.90\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ 45'$, $\beta=97^\circ 20' \pm 20'$,
 $\gamma=98^\circ 15' \pm 15'$ 。因此一个参数与对应的 C_3S 参数几乎重复,
 而另外两个参数中的每一个参数都比 C_3S 的参数小一半, 也就是
 Y相晶胞的体积只是 C_3S 晶胞的四分之一。其中恰好含有两个
 C_6S_3H 单位, 也就是含有18个较重的原子Ca+Si。Y相[3,4]中
 最显著的特征是Ca-七配位面体和Ca-八面体组成的壁, 每单层
 是有孔的三扇镜的形式(图1-3), 通过孔、壁相连成三度骨架,
 也即由Ca-八面体组成梁的骨架。梁的厚度是两个八面体, 壁之
 间的链长, 时而是一个四面体, 时而是两个四面体, 也即在这些
 区域内, 时而是两个Ca-八面体, 时而是四个Ca-八面体(图1-4)。
 壁之间由邻近平行的梁组成相同Ca-链与隐藏在三度骨架晶胞中
 的岛式硅氧四面体群相联结; 即一对Ca-八面体与两个正硅氧群
 SiO_4 ; 四个Ca-八面体与两个双正硅氧群 Si_2O_7 相联结(图1-5)。

合成的Y相晶体资料①(6CaO·3SiO₂·H₂O) 表 1-1

	原 材	料	合成温度, °C	压力, 大气压	合成时间, 天	实验中得到的晶体形状
1	C ₂ SH(A)		350~450	420	—	假象的C ₂ SH(A)
2	C ₂ SH(A)		450	400	—	—
3	β-C ₂ S		450	400	—	—
4	CaCO ₃ +α-α'-石英; β-C ₂ S; Ca(OH) ₂ +石英 β, γ-C ₂ S+Ca(OH) ₂		350	175	—	短棒、杆
5	SiO ₂ (胶)+Ca(OH) ₂		790	500~1000 700~1750	—	薄片、棱柱、双晶
6	β-C ₂ S, C ₂ SH(A)		350~370	1000	8~9	棱柱、双晶(010解理)
7	Ca(OH) ₂ +SiO ₂ ——结晶的; C/S=2.43; H ₂ O		420~450 Δt=30°C	1800	10	棱柱(长150μ)合晶、 针(很小)
8	β-C ₂ S; C/S=1.87; H ₂ O		420~450 Δt=30°C	2500	10	短棱柱及它的合晶
9	Ca(OH) ₂ +SiO ₂ ——无定形的; C/S=2.00; H ₂ O		500~530 Δt=30°C	2300	10	棱柱、合晶、晶簇、 针(很小)
10	CaO+SiO ₂ ——无定形的; C/S=2.00; 30%NaOH		500	2000	2	针、微棱柱
11	Ca(OH) ₂ +SiO ₂ ——无定形的; C/S=2.00; H ₂ O		500	2000	2	棱柱、合晶
12	Ca(OH) ₂ +SiO ₂ ——无定形的; C/S=2.00; 30%NaOH		500	2000	2	长棱柱、尺寸1毫米
13	Ca(OH) ₂ +SiO ₂ ——无定形的; C/S=2.00; 60%NaOH		500	2000	2	棱柱、尺寸≤0.1毫米
14	Ca(OH) ₂ +SiO ₂ ——无定形的; C/S=2.00; 30%NaOH		400~450 Δt=50°C	1500	10	棱柱、合晶
15	Ca(OH) ₂ +SiO ₂ ——无定形的; C/S=2.00; 30%NaOH		700	1000	2	棱柱
16	C/S=1.87; 30%NaOH; γ, β-C ₂ S		700	1000	2	微薄片和棱柱

① №1~6合成资料取自文献[8、9]。

一对正硅氧群之间,可见到空的氧八面体;空的八面体同样分布得很靠近,例如分布在一个双正硅氧群中左边的四面体和另一个双正硅氧群右边的 Si-四面体之间。每个空八面体中均有八分之一的对称中心,这八分之一是任何一个具有对称中心的弗多罗夫原始晶胞所特有的。

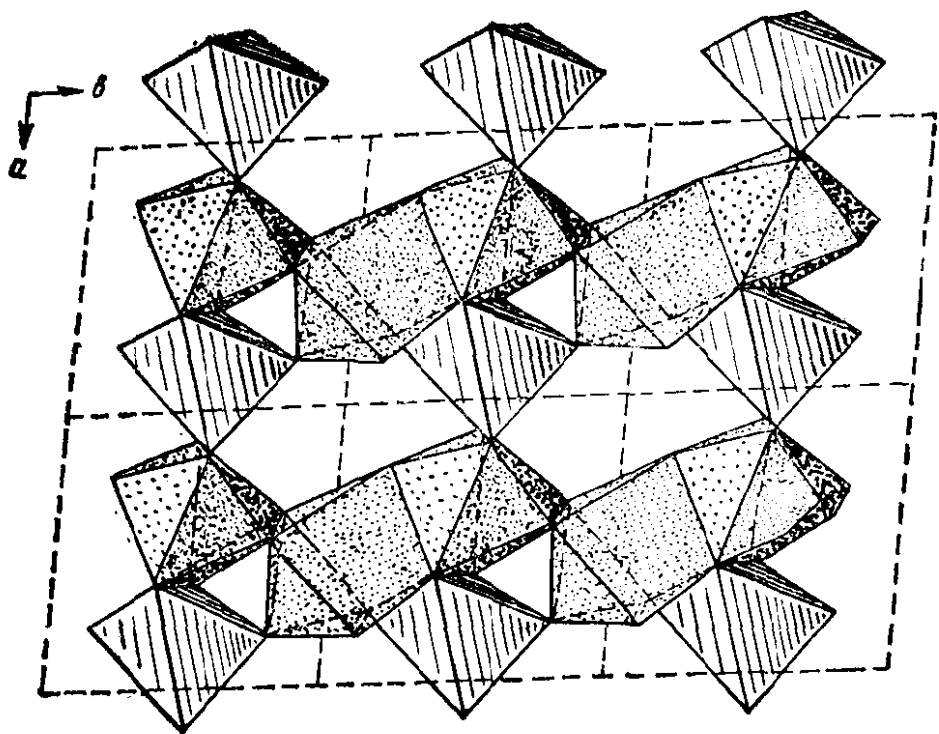


图 1-3 Y相的结构 由三类Ca-多面体组成三扇壁

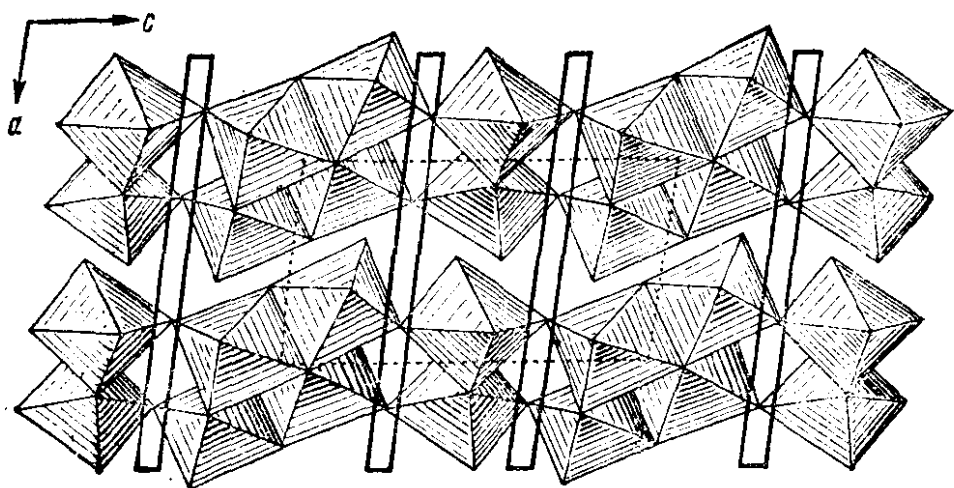


图 1-4 Y相的结构 XZ 面投影。从图1-3三扇壁之间(所假定的)分出由不同长度(四个或两个)Ca-八面体环组成的无限的条-梁

这些分布于基本的壁间的对称中心，结合它们的结晶图，使这些对称中心交替地靠近或分开。总之，与图1-4和图1-5完全对应，Y相= $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的化学式是 $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ 。总化学式中的第十二个O不参与分裂成两个不同的硅氧根，而是与 H_2O 联合产生两个氢氧根，这两个氢氧根分布在由四个八面体和两个八面体所成链的联合点上，如图1-4所标出的细长长方形的特殊位置上①。

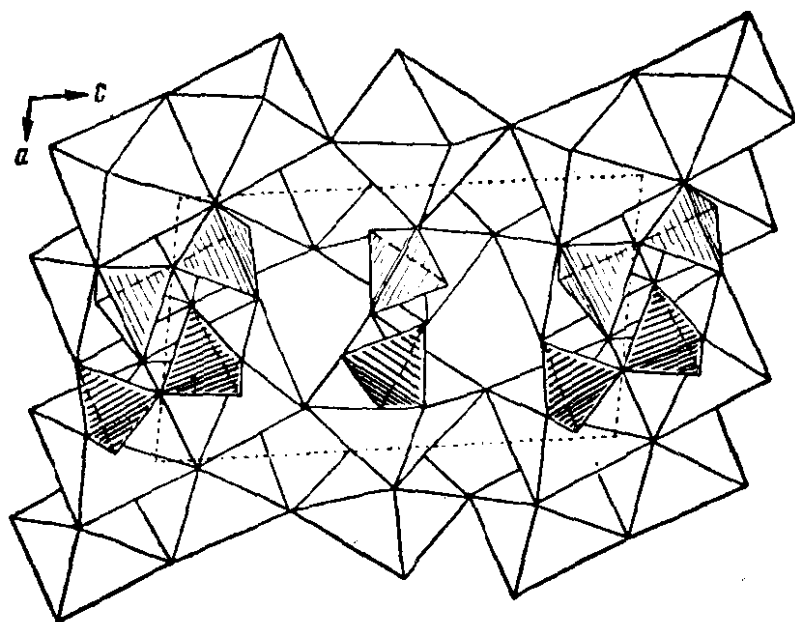


图 1-5 Y相 仍属XZ投影，但完全舍弃三扇壁。图中表示一对正四面体联结了Ca-八面体组成的短梁环，以及这些梁的长环之间的一对双正硅氧群

在水泥的硅酸盐矿物中，带有小圆柱特点的石榴石结构是有意义的（图1-6），“围绕”在Ca周围的扭曲了的立方体（汤姆松的）组成小圆柱，立方体又与 SiO_4 （原文为 SO_4 ，有误——译注）四面体交替连接。在水泥中广泛采用的石膏 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构中，就是由那些相同方向小圆柱组成，在这小圆柱上，汤姆松Ca-立方体与硫酸根四面体 SO_4 交替排列而成。当时，作者之一把那些小圆柱称为具体双轴。小圆柱的这个作用，在泰勒[6]所研究的富钙化合物中：天然的 $6\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2$ 和合成的 $8\text{CaO}\cdot$

① 在自然界中，曾找到Y相（单斜硅钙石，加利福尼亚州），矿物手册中称杰拉石（Деллаит）（纪念首先发表X、Y、Z相的作者杰拉罗伊）。

$5\text{SiO}=\text{Ca}_8[\text{SiO}_4]_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ 斜方硅钙石中特别明显。在这两个结构中，均有三个正硅酸群 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ 代替分散的 $[\text{SiO}_4]^{-4}$ （原文为 $[\text{SiO}]^{-4}$ ，系 $[\text{SiO}_4]^{-4}$ 之误——译注），同样具有具体双轴的作用，也就是如果从石榴石小圆柱一侧看，所有紧密堆积的Ca-八面体上棱锋向下排列，那么从同一小圆柱的右边看，八面体上棱锋都向上（图1-7、1-8），关于这个方向转变的重大意义，将在下面叙述。

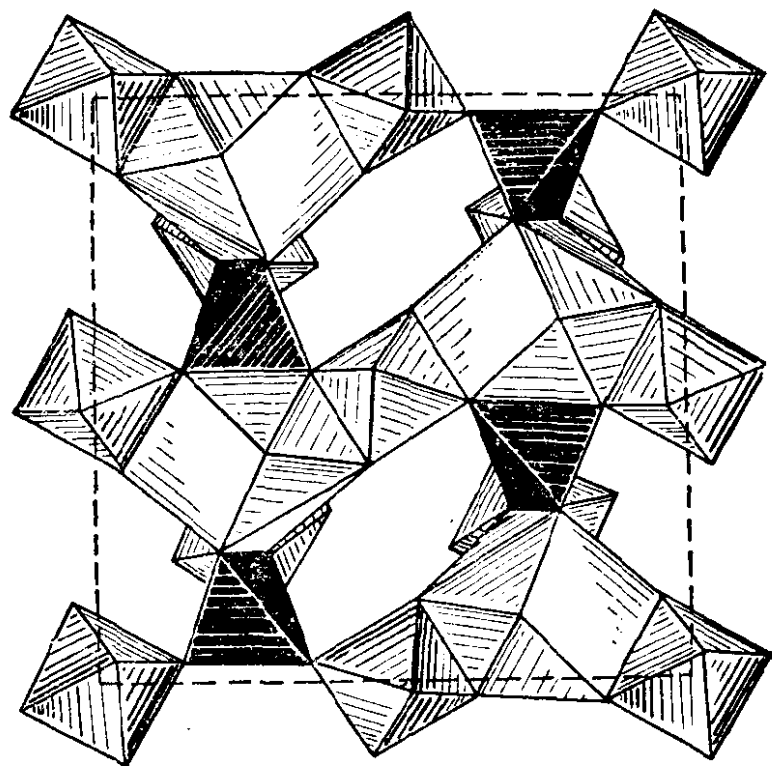


图 1-6 在石榴石结构中 $\text{Ca-SiO}_4\text{-Ca-SiO}_4\text{-Ca}$ 的“具体的”双轴

1971年，作者[7]曾参与鉴定了脱水的水化铝酸四钙($4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3=\text{C}_4\text{A}_3$)的结构和我们早先还确定了 $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ 水化物本身的方钠石结构[8]。综合这些研究，在探讨解释高温水热合成水泥石的工艺性能，如：水泥石的收缩、碳化、热稳定性方面是有益的。看来，如果在无水化合物中，钙位于配位数为12的立方八面体中（如钙钛石），那么，在水化物中钙位于配位数为6的八面体中。最主要的在于当两种变体的结构很相似，由一种变体转变为另一种变体时，铝原子仅从一个四面体“跳跃”地经过公共