



'96中国材料研讨会

生物及环境材料

Biomaterials and Ecomaterials

中国材料研究学会

C-MRS

III—2

化学工业出版社

'96 中国材料研讨会会议论文集

III

生物及环境材料

Biomaterials and Ecomaterials

2

环境材料

中国材料研究学会 (C-MRS)

化学工业出版社

• 北京 •

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

生物及环境材料=Biomaterial and Ecomaterials/中
国材料研究学会组织编写. -北京: 化学工业出版社, 19
97.9
('96 中国材料研讨会论文集; 第 3 卷)
ISBN 7-5025-1973-4

I. 生… II. 中… III. 生物材料-研究-文集 IV. Q81-53
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 12880 号

生物及环境材料

中国材料研究学会 (C-MRS)
责任编辑: 夏叶清 徐 蔓
封面设计: 于兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
中国文联印刷厂印刷装订

*

开本 787 × 1092 毫米 1/16 印张 45.5 字数 113.3 千字
1997 年 11 月第 1 版 1997 年 11 月北京第 1 次印刷
印数: 1 — 600
ISBN 7-5025-1973-4/TQ · 986
定 价: 160.00 元

版权所有 盗印必究

如该书有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

前 言

本书是中国材料研究学会(C-MRS)组织编写的《'96中国材料研讨会会议论文集》之一。“中国材料研讨会”是中国材料研究学会组织的最重要的学术年会,一般每逢双年举行大型、跨学科的系列会议,规模为1000人左右。“'96中国材料研讨会”于1996年11月17日至21日在北京召开。参加会议的有来自高等院校、科研院所、工矿企业及有关领导机关的材料科学家、工程师、企业家及研究生共1000余人。研讨会期间还成功地举办了“第一届中韩双边新材料研讨会”及“材料微观分析和特殊条件下的力学测试新技术讲座”。会议共收到论文1300余篇,有11位国内外著名科学家和部门领导在大会上作了综合报告,其余论文分24个分会进行宣讲和墙报展示交流。24个分会名称为:

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| 1. 半导体材料与外延膜(中韩双边) | 13. 高聚物基及金属基复合材料 |
| 2. 磁性材料(中韩双边) | 14. 新型陶瓷及陶瓷基复合材料 |
| 3. 材料的表面与界面(中韩双边) | 15. 新型建材 |
| 4. 光学与光电子材料 | 16. 核材料 |
| 5. 人工晶体 | 17. 材料疲劳与断裂 |
| 6. 超导材料 | 18. 材料腐蚀与防护 |
| 7. 智能材料及结构(与中国航空学会新材料专业委员会联办) | 19. 环境材料 |
| 8. 纳米材料 | 20. 材料设计 |
| 9. 金刚石膜及相关材料 | 21. 材料制备与加工新技术 |
| 10. 生物材料(医用) | 22. 材料与体育 |
| 11. 天然生物材料与仿生材料 | 23. 材料艺术与考古 |
| 12. 功能性有机高分子材料 | 24. 材料科学前沿 |

本次大会的论文涉及面广,内容新颖,学术水平高,反映了我国(及韩国)在新材料研究与工程应用方面的最新成果。所有论文均按照规定的评审程序和正式的出版要求进行审查和统一排版。最终收集在本论文集集中的论文共1073篇,分三卷,七个分册。

第一卷为新型功能材料(含三个分册),第二卷为材料设计与加工(含两个分册);第三卷为生物及环境材料(含两个分册)。本三卷论文集为1995年出版的《'94秋季中国材料研讨会会议论文集》四卷(十个分册)之继续。

本书对从事材料开发和研究的科学工作者、工程技术人员、大专院校师生以及有关领导机关的人员均有重要的参考价值。

为了提高本论文集的出版质量,对全书共1000篇论文进行了统一排版。作者有几千,遍布于全国各省市近200个单位和韩国的十几个单位。由于与诸多作者联系不便,正式排版后未能请作者本人作最终校对,是为遗憾,请各界同仁鉴谅并予以指正。考虑到材料科学和应用技术的发展日新月异,今后将继续定期召开类似研讨会,并将会议交流论文汇集成册,正式出版,祈望材料界有关人士予以大力支持。

'96中国材料研讨会论文集编辑委员会

顾问 师昌绪 严东生

主任 李恒德

副主任 韩雅芳 李成功 钟家湘 侯静泳

委员 (以姓氏笔划为序)

丁培道	于 翹	王天民	王中光	王占国
王崇愚	王震西	方俊人	孔梅影	石力开
石永康	卢 柯	冯 端	吕反修	刘伯操
朱道本	严东生	李家治	李最雄	沈荣熹
沈德忠	吴荫顺	吴维岌	周本濂	周克崧
周邦新	周寿增	周 廉	杨大智	杨 桂
张立德	张国立	张振亚	林彰达	洪友士
欧阳世翕	闻立时	徐恒昌	徐惠彬	袁冠森
俞耀庭	顾秉林	顾觉生	饶 渤	黄尚廉
郭景坤	崔福斋	屠海令	曾汉民	蒋民华
Hyun M. Jang (韩国)	Seung-Ki Joo (韩国)			
Teasuk Jang (韩国)				

统编 侯静泳



内 容 提 要

《生物及环境材料》卷包含的内容主要有:生物医用材料,天然生物材料与仿生材料,功能性有机高分子材料,艺术、考古与体育材料,环境材料,新型建材与核材料,材料的腐蚀与防护,以及材料科学前沿等。其中讨论了植入材料的制备、植入体界面及性能测试,生物材料如生物降解材料、生物膜、人工器官的设计制造等;天然生物材料如骨、贝壳、象牙、珍珠、竹、木等的结构及性能研究及其仿生原理探讨,仿生材料在工程及医学上的应用;有机聚合物材料研究中的基础问题,功能性有机高分子材料如有机导体、光电导体、铁磁体、非线性光学材料、C60等的应用;文物材料的保护、修复以及真伪、年代的辨别,如古代土遗址的保护、潮湿环境下壁画的保护、泡水纤维类文物的保护、青铜器的保护、文物的防霉、艺术品的着色等研究;体育运动对材料的依赖,如皮艇、高尔夫球头、气垫船艇等体现了新材料在竞技体育中的作用;环境材料基础的新进展,环境功能材料,材料的循环再生利用设计与技术;新型水泥及水泥基复合材料,新型玻璃等建筑材料;核材料中的轻水堆燃料,高温气冷堆燃料,快堆燃料,辐射对材料性能影响等的研究;多种腐蚀类型的交互作用,环境及海洋腐蚀与防护,局部腐蚀与防护,耐蚀材料等的研究。

1996 中国材料研讨会论文集分卷及各分册名称

第 I 卷 功能材料 Functional Materials

第一分册 光、电材料与智能材料

第二分册 低维材料

第三分册 Semiconductor and Magnetic Materials & Surface and Interface of Materials

第 II 卷 材料设计与加工 Materials Design and Processing

第一分册 材料设计、制备、加工新技术

第二分册 高性能复合材料

第 III 卷 生物及环境材料 Biomaterials and Ecomaterials

第一分册 生物、仿生材料与高分子材料

第二分册 环境材料

ISBN 7-5025-1973-4



9 787502 519735 >

定价: 160.00元

(III-1: 80.00元; III-2: 80.00元)

ISBN 7-5025-1973-4/TQ · 986

SYMPOSIUM PROCEEDINGS OF C-MRS

目 录

第一部分 新型建材

含氟硫铝酸盐与硅酸盐复合水泥的研究 蒋永惠 闫春霞.....	3
硫铝酸盐体系的水泥石微结构 苏慕珍 杨人和 李绍政等.....	7
快硬(早强)硫铝酸盐水泥砵的应用技术 杜亢之.....	12
用于三峡大坝的水泥性能及其硬化浆体结构研究 陈益民 嵇林 范家骏等.....	15
水下不分散混凝土的研制 田广墅 王宗玉 陈泉林 沙林浩.....	19
微膨胀钢纤维混凝土研究 王新友 朱建华.....	24
抗碱玻纤与低碱度水泥匹配之 GRC 的耐久性 沈荣熹.....	29
碾压粉煤灰混凝土路用性能与机理分析 秦鸿根 孙 伟 刘加平.....	33
水泥窑余热发电技术若干问题的探讨 孔健明 潘 华 高原 苏姣华.....	38
路面用改性沥青 冯力军 赵亚莉 张懋炯.....	44
含缺陷材料的强度 金宗哲 岳雪梅 包亦望等.....	49
硅镀膜玻璃的结构和性能 孙玉琴 韩高荣 孙玉翠等.....	55
计算机数控坯料切割输送系统 白友兆 张红莉 戴 磊等.....	60
新型陶瓷坯体增强剂的研制与生产 周志峰.....	63
M/TiO ₂ 光催化薄膜及其抗菌效果研究 方 锐 金宗哲.....	67
滩海淤泥固化材的研究 许海彬 周兴山 施永乐等.....	71

第二部分 核材料

四种粉末添加物对烧结二氧化铀芯块孔隙结构的影响 伍志明 彭青山.....	77
低密度(U,Pu)O ₂ 燃料芯块研制 李全兴 程沁澄.....	82
HFETR 用低浓铀套管式 U ₃ Si ₂ -Al 燃料元件研制 尹昌耕.....	87
对大亚湾核电站燃料棒稳态运行工况下的性能分析 陈 彭 张应超 张培生等...	92
轻水堆燃料棒的失效行为 赵文金.....	97
无源 γ 射线能谱法无损检查核电站燃料元件的 ²³⁵ U 同位素丰度 刘兰华 刘南陔...	101
计算机技术在核电站燃料元件 ²³⁵ U 丰度无损检查仪中的应用 刘 筠.....	105
核电站燃料元件棒 ²³⁵ U 丰度检查中子体年龄干扰校正方法的研究 邓景珊 周呈方 罗敏轩等.....	110

^{252}Cf 中子活化核燃料元件棒在线检查悬 ^{235}U 同位素丰度方法研究 邓景珊 周呈方 罗敏轩等	114
高温气冷堆包覆燃料颗粒碳化钨镀层化学气相沉积工艺研究 朱钧国 杜国飙 张秉忠 杨 冰	119
气相沉积包覆燃料颗粒碳化硅层研究 徐世江 朱钧国 杨 冰 张秉忠	123
X 射线照相法测量包覆燃料颗粒包覆层的厚度和 UO_2 核芯的直径 唐春和 张 纯 张冬梅	128
重液悬浮法测量包覆燃料颗粒镀层密度 杨 冰 朱钧国 张秉忠 黄锦涛	134
畸形 UO_2 芯核的份额测定 唐春和 李恩德 郭桂菊	138
高温气冷堆球形燃料元件基体石墨抗氧化的研究 朱庆山 贺 俊等	144
改进型 Zr-4 合金性能研究 李佩志 邱 军 薛祥义	148
Zr-4 合金静液挤压及轧制加工工艺的试验研究 郑 杰 牛慧玲 胡 捷等	153
Zr-4 合金管材冷轧变形中氢化物取向因子的变化 杨芳林 张建军 李佩志等	158
预生膜氧化处理对 Zr-4 包壳疖状腐蚀的影响 赵文金 苗 志 蒋有荣等	162
退火制度对含铌锆合金腐蚀性能的影响 刘建章 朱梅生 李中奎等	167
AuPuC 法制备沉淀 $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ 粉末 李全程 程沁澄	171
Zr-0.5 ~ 1.2Sn-0.1 ~ 0.4Fe-0.1 ~ 0.3Nb 合金耐蚀性能的研究 李中奎 刘建章 朱梅生等	175
Nb 含量对锆合金腐蚀性能的影响 李佩志 邱用庚等	179
新锆合金的研究 周邦新 赵文金 苗 志等	183
Zr-Sn-Nb 系合金的显微组织研究 周邦新等	187
ZIRLO 合金适用于高能耗的包壳材料 朱关仁 郑 杰	192
压水堆核电站蒸汽发生器传热管 600 合金应力腐蚀开裂机理 张伟国	196
压水堆核电站压力边界材料 316 不锈钢的应力腐蚀开裂 丁永平 张平柱 刘兴华等	205
聚变能开发与聚变堆材料研究 钱家溥	209
聚变堆用低放射性结构材料研究现状 孙东升 杨 锐 邹 勇	215
面对等离子体部件材料研究 郁金南 陈伊韧 王玉珠等	219
不同工艺氧化处理的铝合金的稳态氢渗透研究 宋文海 杜家驹 许咏丽等	225
氧化物弥散强化铁素体合金在高剂量辐照下的损伤行为 彭顺米 吴承建 胡本芙等	228
电子束/He 离子束同时辐照 Fe-Cr-Mn(W-V) 合金诱起偏析(RIS)研究 胡本芙 高桥 平七郎 木下博嗣	231
316 不锈钢氢、氦辐照行为研究 杨 文 郁金南 陈伊韧等	235
质子辐照对高温超导体 T_c 的影响 赵新杰 郁金南 王玉珠等	240

第三部分 材料腐蚀与防护

Ni ₃ Al 基金属间化合物合金中/高温腐蚀与防护 吴维岌 朱圣龙.....	247
TiAl 金属间化合物的高温氧化行为及防护 宫声凯 同存锦 徐惠彬.....	257
金属材料电化学腐蚀的微观机制研究 李 瑛 宋光铃 林海潮 曹楚南.....	261
IC-6 合金循环氧化的研究 王振雄 王 文 曾潮流等.....	265
缓蚀剂研究的进展 林海潮 曹楚南.....	269
HCO ₃ ⁻ 对中性水介质中有机硅胺甲撑膦酸缓蚀剂电化学行为的影响 王昌祥 曹殿珍 杨怀玉等	275
硫脲及其衍生物的缓蚀性能与分子结构的关系 董俊华 宋光铃 曹楚南 林海潮.....	280
车辆冷却系统缓蚀剂筛选方法研究 李 斌 张晓云 于一川 司徒振民.....	285
离子注入 Y ⁺ 对 Ni30Cr 合金氧化膜界面缺陷与剥落机制的影响 辛 丽 李铁藩 李美栓 师昌绪.....	289
Ni ₃ Al 基 IC6 合金的激光溶铸层组织及其高温氧化性能 陈 江 王茂才 吴维岌等...	294
La ₂ O ₃ 对 NiO 氧化层中的开裂行为的影响 彭 晓 李铁藩 吴维岌 师昌绪.....	298
二元双相 Cu-50Cr 合金在 700 ~ 900 °C 空气中的氧化 付广艳 牛 焱 吴维岌等.....	304
La 注入 H13 钢抗氧化特性研究 苏 一 杨建华 周 园等	309
耐蚀铝锂合金 1420 的热处理工艺与腐蚀性能 尹 梅 强 俊 吴一雷 等.....	313
添加 Sn 后的 IrO ₂ /Ti 阳极在 30%H ₂ SO ₄ 中放氧行为研究 鞠 鹤 潘会波 陈风云等...	317
碳纤维/环氧树脂基复合材料(GECM)与金属的电偶腐蚀行为研究 胡艳玲 李 获 郭宝兰	321
时效时间对 LY12 铝合金剥蚀行为影响的研究 程基伟 张立梅 李 获 张 琦.....	325
制备硫酸-乙酸酐-石墨层间化合物和低硫可膨胀石墨的研究 刘金鹏 宋克敏 李冀辉.....	329
析出物及其分布对 LF6M 铝镁合金耐海水腐蚀性能的影响 林乐耘 张启海 杨志民.....	333
Cu-Ni 合金表面膜海水浸泡转化行为研究 刘少峰 林乐耘.....	338
6063 铝型材表面过腐蚀的研究 方百友 卢燕平 余 庆 吴继勋.....	343
海泥中硫酸盐还原菌对钢铁电化学腐蚀行为的影响 张经磊 侯保荣 刘玉珊 郭公玉	347
钢在渤海南部海区海泥中的腐蚀 郭公玉 杨芳英 张经磊 侯保荣	351
基材温度对 IP-TiN 膜生长及组织结构的影响 于 力 戴小侠 徐家寅等.....	355
Fe-30Y 合金在 600 ~ 800 °C 中 H ₂ -H ₂ S 中的腐蚀 晏人云 牛 焱 曾潮流等.....	358
新型表面合金涂层与低真空熔烧工艺 刘 新.....	364
非晶态 Al-Mn 合金镀层的研究 过家驹 郭乃名	369

在铀及铀铌合金上化学镀非晶态镍磷层研究 任大鹏 鲜晓斌 王永江等.....	373
等离子喷焊镍基合金层重熔组织及耐腐蚀性能研究 严密 张孝彬 李炜.....	377
提高铝及铝合金耐蚀性的无机覆盖膜 李澄 黄明珠 周一扬.....	382
丝束电极评价漆膜防护性能新方法 靳九成 吴翠兰 黄桂芳.....	384
热浸铝镀膜的结构性能分析 郭晓楠 王春荣 宋海龙.....	389
EB-PVD 制备发动机叶片热障涂层的研究 徐惠彬 宫声凯 刘福顺 邓亮.....	392
激光熔敷抗氧化与隔热涂层组织结构及高温性能研究 高阳 梁勇 师昌绪.....	397
射频磁控溅射沉积发动机涡轮叶片热障涂层研究 纪艳玲 李建平 张建芳等.....	403
真空电弧镀沉积耐腐蚀磨蚀-涂层研究 李建平 吴凤筠 纪艳玲	408
钛铝(γ)合金阳极氧化膜的形成特性 蔡一湘 谭立新.....	412
Al-Ti 合金镀层的熔盐电沉积 郭乃名 熊申海 过家驹	417
光敏剂诱导的化学镀镍 杨玉国 孙冬柏 杨德钧.....	421
流化床化学气相沉积 SiC 及 Si 涂层的热力学研究 崔福双 沈嘉年 周龙江.....	425
Ti811 合金热盐应力腐蚀的临界应力 赵永庆 李佐臣 朱康英等.....	430
非晶态镍合金渗氢后的正电子寿命谱特征 黄卫东 左禹 魏龙 王文华.....	435
预制裂纹条件下非晶态镍合金的氢脆断裂 左禹 黄卫东.....	438
液体金属脆的 TEM 研究 宿彦京 王燕斌 褚武扬.....	442
Ti6Al4V 合金氢致脆性磨损机制 张天成 姜晓霞 李诗卓.....	448
钝化膜在腐蚀磨损过程中的作用 张天成 姜晓霞 李诗卓.....	453
云纹干涉反转倍增技术在应力腐蚀研究中的应用 张天成 吕宏 褚武扬 朱才旭等	458
氢对局部塑性变形的影响 张天成 吕宏 褚武扬等.....	463
镁合金微弧氧化膜的形貌与相组成分析 薛文彬 来永春 邓志威等.....	467
316L 不锈钢在 Hank's 溶液中于动应力作用下的点蚀性能 谢建辉 吴荫顺.....	471
动应力作用下 316L 不锈钢晶间腐蚀性能 谢建辉 吴荫顺.....	476
微弧氧化技术在纺织工业中的应用 来永春 陈如意 邓志威等.....	481
金属材料的抗磨蚀性判据研究(一) 王飏 张自华 王宇栋.....	485
关于碱脆情况介绍 毛立信 刘凤岭.....	489
分级机碳化硅陶瓷叶片的冲蚀磨损研究 陈家炎 陈明祥.....	493
铜在离子选择性涂层下腐蚀行为的阻抗谱研究 王周成 张瀛洲 周绍民等.....	498
阴极保护体系中阳极位置影响的研究(I) 张勇 瓮永基 李相怡.....	502
水溶性 B、P 型润滑防锈添加剂的研究 官文超 雷洪 刘晓明.....	507
铝合金加速腐蚀实验相关性的研究 李获 张晓芳 郭宝兰.....	511
航空铝合金微生物腐蚀的初步探讨 陈兴尧 刘建华 张琦等.....	514
人工气候复合加速腐蚀试验研究 孙志华 李牧铮 张军等.....	518
直焊缝套管的腐蚀行为和机理研究 阎永贵 金恒毅 郑玉贵等.....	522

钢筋在混凝土中的腐蚀电化学行为的研究 史志明 刘晓敏 崔巍等.....	527
人工神经网络在土壤腐蚀性评价中的应用 王昌祥 张翔 周馨等.....	531
埋地带锈铁器文物的阴极保护特性研究 张艳成 吴荫顺 何积铨等.....	535
金属材料腐蚀速度实时检测研究与应用 郑立群 杜鹃 林海潮等.....	539
电加热钛合金燃烧试验装置的研究 熊季远 陈稻.....	542
牺牲阳极在海泥中的电化学性能研究 郭公玉 张经磊 杨芳英等.....	546
声发音技术在氧化膜破裂监测中的应用 李美栓 辛丽 李铁藩.....	550
TiAl 金属化合物的高温腐蚀性能 唐兆麟 王福会 吴维岌.....	555

第四部分 环境材料

环境功能材料研究进展 曾汉民 陆耘 陈水挾.....	561
木材的环境特性与高效利用 叶克林 傅峰.....	568
与材料工业有关的我国环境问题及其对策 王天民 徐金城 左铁镛.....	575
高速钢零废料利用技术研究 丁培道 孙善长 张静等.....	580
无放射性 La-Mo 阴极材料的研究与进展 张久星 周美玲 王金淑等.....	585
贵金属稀土混合触媒汽车废气净化催化剂的研究进展 王声平 陆彪 李勇军.....	590
聚乳酸合成反应及应用研究 吴靖嘉 梁兵 徐纪刚等.....	596
纳米材料光催化剂在含染料废水处理方面的应用 瞿萍 张丰雷 吴凯群 赵进才...	600
冶金炼钢炉渣气体碎化技术的研究 李永治 丁培道 刘江龙.....	604
新型环境净化材料—固定化光催化剂降解有机污染物的试验研究 王辉耀 徐刚毅 徐培 王天民.....	609
转炉炼钢除尘废水分流处理技术 谢嘉 李永治 丁培道等.....	614
稀土元素对钨极材料热发射性能的影响 周美玲 聂祚仁 张久兴等.....	618
活性碳纤维的二次活化及其吸附特性的研究 岳中仁 曾戎 陆耘.....	622
一种高性能无污染密封材料 豆立新 龚烈航.....	627
木材疲劳行为初探 龙继东 叶克林 金志浩.....	631
负载铂活性碳纤维吸附性能的研究 杜秀英 陆耘 符若文 曾汉民.....	634
废弃刨花板循环利用过程中刨花形态及微观结构的变化 余文吉 陈广琪 叶克林...	639
天然磁黄铁矿处理含 Cr^{6+} 废水实验研究 鲁怀安 卢晓英 陈代璋等.....	643
PAn 合成中试废液的除酸研究 周震涛 洪澍 袁斌.....	647
新型复合固沙材料的研究及应用 张复升 张俐敏 王天民.....	653
常温下 Pd/ACF 静态催化氧化 CO 的研究 王强 陆耘 曾汉民.....	656
钒渣球代替钒铁直接合金化的研究 陈长白.....	660
木材陶瓷 马荣 乔冠军 金志浩.....	664

阴离子交换纤维对亚硝酸离子吸附的研究 汤丽鸯 陆 耘 李绮琴 曾汉民.....	668
工艺因素对钛渣微晶玻璃性能的影响 肖兴成 乔冠军 王永兰等.....	671
钛渣微晶玻璃的晶化行为及其对力学性能的影响 肖兴成 乔冠军 王永兰等.....	675
促进湿法冶金不溶阳极的环境材料化 苏向东 王天民	679
聚乙烯醇基活性碳纤维的制备及其对贵金属离子的吸附 陆 耘 傅英毅 岳中仁 曾 汉民	683
含 β -酮磷酸酯基整合纤维对稀土离子吸附性能的研究 陆 耘 周化立 曾 加等...	688
含偕胺肟基整合纤维对 Ag^+ 的吸附行为 岳中仁 汤丽鸳 陆耘 曾汉民.....	692

第五部分 材料科学前沿

材料制备中的非平衡过程 周本濂.....	699
蓝光发射的材料问题 方容川 范希武.....	709

第一部分

新 型 建 材

主编：沈荣熹 饶 渤

本部分共有文章 16 篇。包含的内容主要有：新型水泥及水泥基复合材料，新型建筑陶瓷，新型建筑玻璃，新型装饰材料，新型防水材料，新型胶凝材料，新型多功能墙体材料、屋面材料、地面材料，新型复合建筑材料，高性能混凝土及外加剂等。

含氟硫铝酸盐与硅酸盐复合水泥^①的研究

蒋永惠 阎春霞

武汉工业大学材料学院 武汉 430070

鲁军川

陕西省耀县水泥厂 陕西 727100

摘要 本文采用铝矾土、石灰石、萤石等工业原料,在1345℃下烧成含氟硫铝酸盐水泥熟料(简称AF熟料)。实验得出:由3.0wt%的AF熟料与97wt%硅酸盐水泥组成的SAF型复合水泥,强度可比硅酸盐水泥提高20%~30%,其他物理性能正常。XRD和SEM分析研究可知:AF熟料中 C_4A_3S 和 $C_{11}A_7$ 、 CaF_2 两种矿物是影响SAF型复合水泥性能的主要因素。

关键词 AF熟料 SAF型复合水泥 水泥性能

前 言

在硅酸盐水泥中掺加早强矿物是提高水泥早期强度的一种有效方法。从60年代起水泥研究者就发现了氟铝酸钙($C_{11}A_7 \cdot CaF_2$)与无水硫铝酸钙(C_4A_3S)两种早强矿物。以 C_4A_3S 为主要成分的硫铝酸盐水泥具有煅烧温度低,水化迅速,早期强度高和后期强度稳定增长等特点。但一般认为硫铝酸盐水泥不能与其他品种的水泥混和使用,否则会引起物理性能的严重不正常。而张丕兴的研究指出^[1]: $C_4A_3S-C_3S-CaO-CaSO_4$ 系统可以共存,只要控制水泥中 C_4A_3S 、 C_3S 、 CaO 和 $CaSO_4$ 的含量,寻求最佳配比,就可以得到该系统具有优异性能的水泥。由于含卤素的生料较普通生料有较高的反应能力,少量的F在物料的固相反应温度范围内会促使 CaO 被很好的吸收,形成硅酸盐矿物。因此我们在烧制硫铝酸盐水泥熟料时,掺加少量萤石,以加速熟料的烧成反应,降低煤耗。基于此,我们研究开发了物理力学性能优于硅酸盐水泥的SAF型复合水泥。

原材料及配料计算

1. 原材料:实验所用工业原料铝矾土、石灰石和萤石以及华新水泥厂525[#]普通硅酸盐水泥成分见表1,水泥的矿物组成见表2,所用 Al_2O_3 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 均为化学纯试剂。

表1 原材料的化学成分(%)

名称	来源	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CaF ₂	SO ₃
石灰石	武汉第二水泥厂	41.78	2.14	0.38	0.34	53.94	0.93	-	-
铝矾土	武汉第二水泥厂	14.90	17.00	62.20	2.80	1.52	0.44	-	-
萤石	武汉第二水泥厂	-	-	-	-	-	-	65.05	-
#525P.O	华新水泥厂	-	20.52	5.46	4.53	63.67	3.01	-	1.80

表2 华新水泥厂#525P.O水泥矿物组成(%)及率值

C ₃ S	C ₂ S	C ₄ A	C ₄ AF	f-CaO	KH	SM	IM
57.73	15.34	6.81	13.77	1.15	0.924	2.05	1.21

2. 配料计算:采用碱度系数 C_m 和铝硫比 P_s 为基准设计AF熟料配料方案。由于生料中要加入适量萤石,使最终生成的矿物组成有了变化,所以常用的计算公式已不再适用,经推

^① 该种水泥在本文简称为SAF型复合水泥。

导修正后^[2]，采用以下配料计算式：

$$\text{碱度系数 } C_m = \frac{C}{0.55(A - 9.14\bar{F}) + 1.87\bar{S} + 1.05\bar{F} + 0.7\bar{S} + 7.9\bar{F}}$$

$$\text{铝硫比 } P_S = \frac{A - 0.64\bar{F} - 9.14\bar{F}}{\bar{S}}$$

式中 $C, S, A, F, \bar{F}, \bar{S}$ 分别代表熟料中 $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaF}_2, \text{SO}_3$ 的含量。

熟料的碱度系数 C_m 反映了配入的氧化钙含量能否满足生成熟料的主要矿物及是否有 $f\text{-CaO}$ 存在。铝硫比 P_S 反映了熟料中 Al_2O_3 和 SO_3 的比值与形成矿物的关系。选取碱度系数 $C_m=1.00$ 和铝硫比 $P_S=3.82$ 进行配料计算。原料配比及计算所得的AF熟料矿物组成分别见表3、表4。

表3 原料配比 (%)

干石灰石	干铝矾土	干萤石	Al_2O_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
53.66	15.63	1.16	17.93	11.62

表4 AF熟料的计算矿物组成 (%)

CAS	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaF}_2$	$\beta\text{-CS}$	CAF
61.01	20.15	16.2	2.6

实验及结果

1. AF熟料的烧制:按配料计算所得的配和比，精确称量并混合均匀制备成生料试样，放入高温炉于1345℃保温1.5h条件下烧成，吹风急冷制得白色微黄致密熟料。采用甘油-乙醇法测其 $f\text{-CaO}$ 含量为 0.15%。经x射线物相鉴定表明，该熟料中预期矿物已生成。

2. SAF型复合水泥组成及性能测试: 由于AF熟料中 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 两种矿物水化快，早强高，加入到硅酸盐矿物中后，必将对其性能产生一定影响。通过强度、凝结时间及膨胀率、干缩率等测试研究了SAF型复合水泥的性能。强度试验采用净浆小试体 (2×2×2cm)，水灰比 $w/c=0.28$ 。凝结时间、干缩率、膨胀率分别按照GB3356.6, GB751-81, JC313-82规定进行测试。复合水泥配比及试验结果见表5。

表5 复合水泥物理力学性能测试

试验号	AF熟料掺量 %	凝结时间 (h:min)		膨胀率 %	干缩率 %	抗压强度MPa		
		初凝	终凝			3d	7d	28d
S--0	0	3.35	5.40	0.091	0.025	19.38/100*	51.00/100	72.00/100
SAF--1	1.5	3.26	5.26	0.099	0.026	53.00/107	51.80/102	74.45/103
SAF--2	3.0	3.16	5.18	0.099	0.027	60.00/122	67.75/133	90.53/128
SAF--3	4.5	3.02	4.58	0.080	0.023	56.45/114	63.23/122	81.82/114

*分子为抗压强度绝对值，分母为相对值

由以上实验结果可见，在硅酸盐水泥中掺加适量AF熟料，早期强度及后期强度均有所提高，其中以SAF-2最为显著，即当AF熟料掺量为3wt%时，SAF型复合水泥各龄期强度均为最大值，强度提高20%~30%。SAF型复合水泥的凝结时间均符合国家标准，没有出现不正常的凝结现象。另外，在掺入AF熟料后，其自由膨胀率和干缩率变化不大，从而说明，只要配比适当，SAF型复合水泥不会对建筑物产生不良影响。

水化机理的研究

比较水泥水化样的XRD图谱可知：SAF型复合水泥与硅酸盐水泥的水化产物基本相同，只是各自的水化产物含量不尽相同。

在硅酸盐水泥中掺入AF熟料后，由于 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 和 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 两种早强矿物溶解速度快，水化迅速，所以水化早期有较多的AFt和AFm生成。同时，AF熟料碱度低，掺入硅酸盐水泥后，

促进了C₃S的水化,从而C-S-H凝胶及Ca(OH)₂生成较快。早期水化产物的增多,是SAF型复合水泥强度提高的原因。

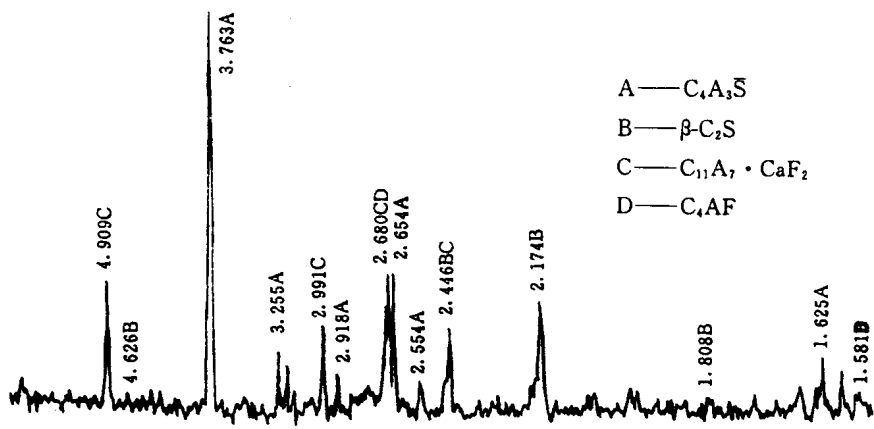


图1 AF熟料的XRD图谱

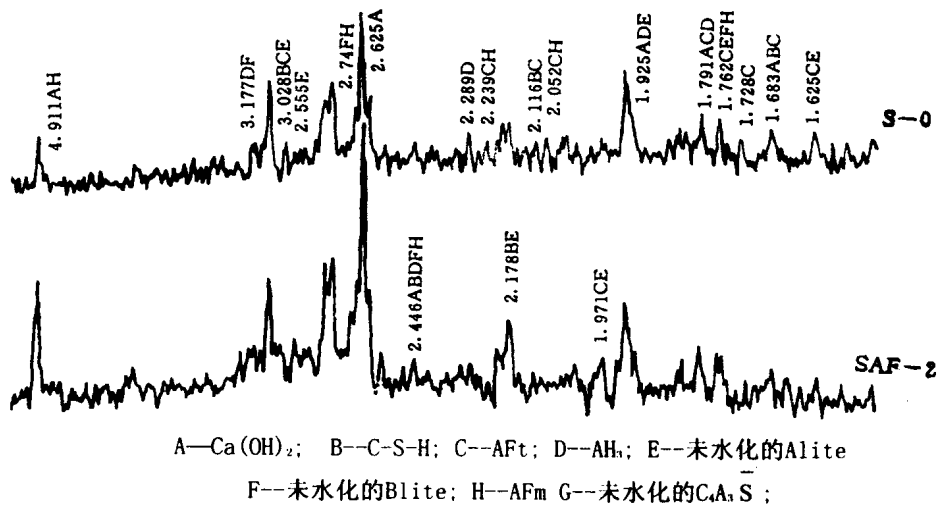


图2 3天水化样的XRD图谱

从水化样的SEM图像可看出,普通硅酸盐水泥3天水化样中有结晶较好的针状钙矾石在孔洞中生成,28天水化样内部仍有较大的孔洞存在。而SAF-2型复合水泥3天水化样中即有大量的花瓣状的单硫型水化硫铝酸钙AFm生成,水化产物明显较硅酸盐水泥为多,另外,由于大量C-S-H凝胶的生成以及Ca(OH)₂与C₁₁A₇·CaF₂的水化反应所形成的Al(OH)₃凝胶形成“晶胶填网”、“晶胶握裹”共同填孔结构,水泥石结构更为致密,从而SAF型复合水泥强度提高。SAF-2型复合水泥28天水化样SEM图像显示了这一特点。

结 论

1. 由石灰石、铝矾土、Al₂O₃、CaSO₄·2H₂O及萤石五组分配料在1345℃可以烧制出含氟硫铝酸盐水泥熟料,其中主要矿物是C₄A₃S和C₁₁A₇·CaF₂。