

水运工程混凝土化学

(第三版)

中国建筑工业出版社

水泥和混凝土化学

(第三版)

[英] F.M.李 著

唐明述 杨南如 胡道和 闵盘荣 译

时 钧 校

中国建筑工业出版社

本书是在中国工业出版社1966年出版的中译本的基础上,根据1970年伦敦出版的修订第三版翻译而成。全书共21章,主要分水泥化学和混凝土化学两部分。前一部分着重阐述波特兰水泥工艺理论、水化硬化和性能,并分章叙述了火山灰质水泥、矿渣水泥、矾土水泥和特种水泥;后一部分讨论混凝土用的各种集料、混凝土对各种介质的耐蚀性以及混凝土败坏的检验方法。新版本补充了大量截止1970年的文献资料,数据改动比较多,特别是注意收集了新的相图资料,对水泥的水化理论以及混凝土的性能和耐久性也增添了较多的新资料。

本书可供水泥和混凝土专业的工程技术人员,以及大专院校有关专业的师生参考。

本书第一、二、三、四、五、八、十七、十八、二十、二十一章由唐明述译,第七、九、十、十一章由杨南如译,第十三、十四、十五章由胡道和译,第六、十六、十九章由闵盘荣译,第十二章由时钧译。全书由时钧校对。

F.M. Lea

THE CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE

Third edition

Edward Arnold (Publishers) Ltd

London—1970

* * *

水泥和混凝土化学

(第三版)

唐明述 杨南如 胡道和 闵盘荣 译

时 钧 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: 27½ 插页: 9 字数: 738千字

1980年8月第一版 1984年7月第二次印刷

印数: 9,311—15,710册 定价: 4.00元

统一书号: 15040·3696

序 言

自1956年本书再版以来，水泥化学的和物理的知识有了很大进展，同时对于影响混凝土在实际使用中的条件也增加了不少知识。因此新版作了大量的修订和扩充。增添部分着重于物理性质：如收缩和蠕变、胶结作用的本质、凝结和硬化的机理以及混凝土的耐久性。

本书的目的是讨论水泥和混凝土的化学和物理性质以及它们与生产和应用中所提出的许多实际问题间的关系。因此本书不仅适合化学家和硅酸盐材料的科学和工艺方面的人们使用，而且也会满足对建筑和土木工程中混凝土的使用感兴趣的人们的需要。工程师和建筑师们可能认为前面几章所叙述的只对化学家有用，但是他们会发现后面几章所叙述的问题对他们将是十分重要的，而这些资料一般是很难获得的。因此对于混凝土应用中的问题，材料的适宜性，可能引起破坏的各种条件以及可采用的预防和补救措施等予以充分注意。这方面的资料很分散一般难于找到，还有许多经验记录，在刊物中是找不到的。本书并不想写成一本水泥工厂操作和混凝土生产的手册，因为这些内容已经包括在其他一些著名的著作中。

本书计划保持不变。书中讨论了水泥的成分、水泥中所含化合物的性质以及在水泥生产过程中发生的原料变化的化学，并叙述了组成和其他因素的改变对成品性质的影响。书中综述了各种水泥的水化作用及所生成的水化产物。之后叙述水泥各种化合物的原子结构及其与胶凝性质的关系。书中综述了水泥的凝结和硬化以及结硬物质的物理结构对混凝土的主要性能，例如对强度和体积变化的影响。

对水泥的试验方法只作了一般讨论，重点放在探讨各种试验

方法的价值和意义，以及它们所依据的原理。关于水泥试验方法的详细操作可参看相应的标准规范。

书中详细叙述了各种火山灰质水泥、由高炉矿渣制成的各种水泥、矾土水泥以及用这些水泥制成的混凝土的性能，同时也简单叙述了这些水泥的使用经验。

在另外一章中叙述了各种砌筑水泥、油井水泥、不收缩水泥、非钙水泥及其他特殊用途的材料。同时还讨论了各种特种混凝土和各种水泥的某些特殊性能。书中还列举了下列课题：防辐射的混凝土；水泥制品出现的细裂纹；碳化收缩；水泥中的碱对产生盐霜的作用、选择混凝土的涂料，以及混凝土中金属的腐蚀。

砂浆和混凝土的机械性能经常用来说明水泥的性能，但详细叙述混凝土的制造或集料的级配，则超出了本书的范围，所以对这些课题只作了一般性的探讨。但有一章专门讨论了集料的性质以及集料在用于混凝土中时起有利或不利影响的某些特性。在这一章中，讨论了重集料、轻集料及其他的重要问题，如水泥中的碱与集料的反应、碱-碳酸盐岩的反应以及可收缩集料等。

本书后面一部分系讨论混凝土使用中的情况。首先讨论了决定混凝土质量的一些因素以及加气剂、减水剂和其他外加剂的影响。其次综述了混凝土的抗冻性、耐火性等问题以及另外一个更重要的问题——即混凝土的耐化学侵蚀性。混凝土在海水中、含可溶性硫酸盐的土壤或酸水中、上下水管道中以及其他许多可能产生腐蚀的环境中的应用，向工程师们提出了许多问题。因此对于混凝土败坏的危害性、特殊条件下最适宜的水泥品种以及是否需要采取其他保护措施等问题必须作出明确的结论。当混凝土用于工业生产中作成地板和贮罐等时，也常常发生耐久性以及防护措施一类的问题。本书叙述了各种各样潜在的破坏介质及其防护措施。这些资料都是从实际经验中和很多大型试验和暴露性试验的结果中积累起来的。根据这一课题的性质，必然不能准确判定可能引起混凝土破坏的条件，而且不考虑施工中所达到的质量标准

必定不能提出任何合理的建议。但希望书中的资料可以指导和帮助工程师和使用者们估计危害性的大小以及设计新的和修补旧的建筑物。书中概述了主要的危害性以及在许多实际工程中不常遇到的危害作用。

英国将改用国际单位制（SI单位制），而许多国家仍用旧的公制单位，还有一些国家仍用码-磅-秒制，这就是一个问题。大量数据仍用原版的单位，但有时也列有从原有英制改换成公制的数据。强度单位除英国标准已改用 SI 单位者外，仍用公制的公斤/厘米²，而未用 SI 单位制的牛顿/毫米²。

F.M.李

目 录

序 言	
第一章 含钙水泥的历史	1
第二章 水泥的分类	15
第三章 波特兰水泥：原料及生产过程	26
[提要] 原料的组成—干法和湿法—波特兰水泥及其他产品的联合生产	
第四章 水泥的组分及其相的关系	35
[提要] 氧化物组分—相平衡关系—二元、三元及更复杂的系统中形成的化合物—次要组分	
第五章 水泥化合物的胶凝性	102
[提要] 水泥化合物的强度— $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统和 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中的水泥区	
第六章 波特兰水泥的成分	112
[提要] 平衡或不平衡产物—显微镜检验—波特兰水泥矿物—X-射线检验—电子探针—水泥的分析—化合物含量	
第七章 波特兰水泥的煅烧	146
[提要] 固相反应—水泥形成的热化学—回转窑中的反应—冷却时的熟料平衡—影响化合物含量的因素—化合物含量的测定—熟料的结构与性质—水泥煅烧时的硫化合物和碱—磷酸盐和矿化剂的影响	
第八章 波特兰水泥的配合比	196
[提要] 波特兰水泥的组成—配比公式—规范的要求—快硬、抗硫酸盐及低热波特兰水泥—性质与化合物含量	
第九章 波特兰水泥的水化	217
[提要] 水泥化合物的水化—水化合的化合物—含水相的平衡—铝酸盐和铁酸盐复盐—波特兰水泥的水化—硬	

	化后的显微结构—水化速率—氢氧化钙的测定	
第十章	波特兰水泥的凝结和硬化	314
[提要]	胶凝作用的机理—凝结和硬化过程—硬化水泥的形态学—胶结作用的理论—水泥—集料的胶结—硬化时的体积变化—硬化水泥中的水—硬化水泥的比表面积—收缩和徐变理论—水化和强度—放热—硫酸钙缓凝剂—水泥的风化—盐对凝结的影响—缓凝剂的作用理论	
第十一章	水泥化合物的结构	391
[提要]	结晶态—X-射线衍射—结构的确定—电子显微镜及电子衍射—研究结构的其他技术—无水化合物的结构—水化理论—水化化合物的结构	
第十二章	含酸及含硫酸盐的水对波特兰水泥的作用	422
[提要]	纯水—二氧化碳水—硫酸盐—海水—抗硫酸盐水泥—蒸汽养护和抗硫酸盐性—抗硫酸盐性试验	
第十三章	波特兰水泥的物理和机械性质	450
[提要]	密度—凝结时间—水泥浆的流变—安定性—细度—表面积—强度试验—影响强度的因素—蒸汽养护—非破损试验方法—吸收性—透过性—收缩—徐变—热膨胀—导热性—弹性—小试体试验	
第十四章	火山灰与火山灰质水泥	514
[提要]	天然的一人工的一火山灰的应用—石灰—火山灰反应—与石灰的化合作用—水泥中火山灰含量的测定—化学评定—石灰火山灰混合物—火山灰质水泥—耐蚀性—火山灰与火山灰质水泥的检定	
第十五章	高炉矿渣水泥	565
[提要]	矿渣—粒化—成分和性质—玻璃体的结构—对粒状矿渣的评定—石灰—矿渣水泥—波特兰高炉矿渣水泥—水化反应—超硫酸盐水泥—矿渣水泥的应用	
第十六章	矾土水泥	609
[提要]	历史—生成—组成—组分—水化—温度的影响—结	

	合水—硬化时的体积变化—性质—细度—安定性—凝结时间—强度—与波特兰水泥的混合物—放热—温度对强度的影响—长期强度—抗化学侵蚀性—耐火混凝土	
第十七章	几种特种水泥及其性质	654
[提要]	白水泥—彩色水泥—防水水泥—砌筑水泥—油井水泥—膨胀水泥和不收缩水泥—憎水水泥—惰性掺合料—水泥—乳浊液混合物—水泥喷射法—胶体混凝土—喷浆—辐射防护物—无钙水泥—水泥的细裂纹—碳化—可溶碱—染污—风化—涂料的破坏—水泥涂料—混凝土中钢的腐蚀—非铁金属的腐蚀	
第十八章	混凝土集料	689
[提要]	致密集料—砂、砾石、碎石—空气冷却的高炉矿渣—碎砖—物理性质—收缩集料—粗玄岩—化学性质—碱—集料反应—碱—碳酸盐反应—轻集料—泡沫矿渣—膨胀粘土和板岩—粉煤灰—蛭石和珠光石—熟料—锯屑—无砂混凝土—充气混凝土—石棉	
第十九章	混凝土对天然侵蚀介质的抵抗能力	731
[提要]	混凝土—外加剂—加气混凝土—减水剂和缓凝剂—防水剂—促硬剂和缓硬剂—表面处理—混凝土的抗冻性—混凝土路面受冻时的剥落—冰冻试验—热膨胀—混凝土的耐久性—海水—含硫酸盐的土壤和水—沼泽水—山泉水—混凝土管—火—电解	
第二十章	混凝土对各种有机物和无机物的耐蚀性	821
[提要]	矿物油—有机酸—动植物油—饲料—糖—污水—气体—无机化合物—各种物质	
第二十一章	混凝土败坏的检验	843
[提要]	败坏的原因—混凝土的岩相检验—新鲜混凝土的分析—硬化混凝土中的水泥含量—集料的检验—混凝土的化学检验	
附录 I		855
附录 II		856

图 片 目 录

- 图片Ⅰ 在石灰-二氧化硅熔融物中 2000°C 以上的晶体生长
(×50)
(i) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
(ii) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- 图片Ⅱ (i) 波特兰水泥熟料的磨光表面。先用水, 接着用
0.25% HNO_3 酒精溶液浸蚀 (×360)
(ii) 波特兰水泥熟料的磨光表面。用 HF 蒸汽浸蚀
(×360)
- 图片Ⅲ (i) 波特兰水泥熟料薄片, 显示棱柱状硅酸三钙 (×235)
(ii) 波特兰水泥熟料薄片, 显示硅酸二钙于中部和硅
酸三钙于外部 (×235)
- 图片Ⅳ 波特兰水泥熟料薄片, 显示大的初凝晶和显著不同的间
充物质 (×350)
- 图片Ⅴ (i) 板状和针状铝酸三钙水化物 (×260)
(ii) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 六角八面体 (×260)
- 图片Ⅵ (i) 水化 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表现为水化铝酸三钙
和无定形铁化合物的板状物 (×260)
(ii) 硫铝酸钙的针状物 (×260)
- 图片Ⅶ (i) 刚调水后的波特兰水泥 (×70)
(ii) 调水后24小时的波特兰水泥 (×70)
- 图片Ⅷ (i) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot2.5\text{H}_2\text{O}[\text{CSH}(\text{I})]$ 的电子显微照片
(×10,000) (格路丹摩)
(ii) 图片 (i) 中晶体的电子衍射图 (格路丹摩)
- 图片Ⅷ (i) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}[\text{CSH}(\text{II})]$ 的电子显微照片
(×20,000) (格路丹摩)
(ii) 硅酸三钙水化产物的电子显微照片 (×10,000)
(斯威德罗)
- 图片Ⅸ 硬化水泥断面的电子显微复型照片 (75% C_3S , 25% C_2S)
- 图片Ⅹ (i) 硬化水泥中 CSH 晶体的扫描电子显微照片

第一章 含钙水泥的历史

凡能把碎片或固体物料块胶结成一整体的粘结材料都可称为水泥。但这样的定义就包括了大量极不相同的物质，它们除粘结性能以外，彼此很少有共同之处，同时属于这一类的各种物质在技术上和科学上的重要性也很不一样，因此拟将这个名称限制于某些粘结材料，也就是仅适用于房屋建筑和工程建筑中用来胶结石块、砖等的可塑材料。这类水泥彼此之间有化学联系，即都是以石灰化合物作为主要成分的混合物。将“水泥”一词的意义限于这个范围内即相当于“含钙水泥”，但也允许包括同类的含镁化合物。

在文化已相当发达时，水泥尚未用于建筑中。古老的建筑多用泥土筑成，有时用逐层捣固法砌成墙或圆屋顶，或用石块而不用任何胶结料堆积起来。史前希腊的墓碑建筑和巨石砌建筑物就属于这种建筑物。后面一种类型的墙，其稳定性完全依靠重石块有规则的堆砌，而不依靠任何胶结作用。虽然曾用这种方法建筑成一些伟大的建筑物，例如在迈西纳（Mycenæ）的圆屋顶建筑，其中曾用小的楔形石块嵌入大石块间使其接缝紧密，但后来巨石堆砌法多被用某些塑性材料来砌筑的砖石结构所替代^①。

最简单的方法可在古埃及建筑物的砖墙中发现。砖块放在太阳中晒干而不用焙烧，每一砖层铺上一层造砖用的壤土（尼罗河泥浆），有时加有碎稻草。这层泥浆干燥后就使墙成为干粘土的硬固体。这种建筑只能用于无雨地区，因为未经煅烧的粘土并无抗水能力。然而这种建筑物却可保存很多年代，如波斯湾的科威

① 见N. Davey, “Building Materials in Antiquity”, Chemy Ind., 1950, 43; A History of Building Materials, phoenix House, London, 1960.

特 (Kuwait) 城全用泥土建筑，到目前仍然是完整的。巴比伦人和亚述人曾用烧砖和雪花石膏板，并用沥青胶结在一起。这种方法是很有效的，但是这只适用于有这种物质的天然资源的地区，并非任何地区都能仿效的。

在埃及的大型砌筑物中，曾发现有现代式的，用胶凝材料加砂的混合物做成的砂浆来胶结石块和石板。根据许多埃及著者的记载都认为那时典型的埃及砂浆用的是煅烧石灰，但对古老的大金字塔进行的化学分析，证明^①直到罗马时代为止埃及人从未用过石灰。而那时所用的胶凝材料往往都是煅烧石膏。由于开采得的石膏很不纯，常含碳酸钙，它在煅烧过程中可能部分分解，但即使在砂浆中发现有未分解的碳酸钙，也就可能使人以为用过石灰。石膏的煅烧是非常粗糙的，因此通常制得的是含原始矿物和“死烧”石膏的混合物。这种砂浆的凝结时间必然是没有规律的，因而必然给使用带来一定的困难。

根据 A. 卢卡斯 (A. Lucas) 的极有价值的研究^②认为，虽然石灰石比石膏储量多而且易于获得，但还是用石膏代替石灰的原因在于燃料缺乏，因为石灰的煅烧需要高得多的温度，因而煅烧时燃料用量较多。

虽然古埃及并不知道使用石灰，但希腊在上古时代就已使用了石灰，而在克里特 (Crete) 岛使用石灰的时间还要更早一些。至于罗马，他们的使用石灰是从希腊学来的。砂浆是用现代的方式即将石灰消解并与砂混合而得的，罗马砌墙用的一些砂浆能保持到现在，充分说明古代工艺所达到的完善程度。在罗马建筑物的墙中发现的极其坚固的砂浆使许多工程师困惑不解，因而有时使人猜想是由于某些巧匠的今已失传的秘方所造成的，但当把古

① A. Choisy, *L'Art de Bâtir chez les Égyptiens*, Paris, 1904. W. Wallace 对大金字塔的砂浆的分析证明，砂浆中含有 81.5% 硫酸钙，而碳酸钙含量仅 9.5% (Chem. News, 11, 185, 1865,)。W. Wallace 还曾经给出古希腊的和非奈夏阿 (Phoenician) 的砂浆的分析数据。

② *Ancient Egyptian Materials and Industries*, London, 1934, 在这本著作中有古埃及的石灰砂浆 (罗马时代) 和石膏砂浆的分析数据。

代著者所叙述的方法与砂浆的分析结果相比时，证实这种假定是没有根据的。

在建筑凡尔赛的巨大水工建筑物时，这一问题引起了极大的注意。古代的著者主张在使用前应将石灰以消解状态储藏一较长时间，最好是储藏数年之久，但在1765年，一位法国从事这一工程的工程师路莱特（Loriot）却认为对这个问题的看法有错误，因而建议于调和时在砂浆中加入生石灰以增加强度和不透水性^[1]。笛·拉·法依（De·La·Faye）^[2]不同意这种办法，而建议将鸡蛋大小的石灰块浸入水中，浸一些时间之后将它装入桶中让它消解和放出蒸汽。这个方法实际是从St·奥格斯顿（St·Augustine）仿效来的。法杰斯·迪·圣芳特（Faujas de Saint-Fond）^[3]，在精心研究火山灰质材料的时候，赞同后一种消解方法，同时也注意梅来巴尔（Malabar）海滨采用的印度方法，即掺糖蜜于石灰混凝土中以增加其硬度。最后，隆德莱特（Rondelet）^[4]，在仔细检验了罗马建筑物和对路莱特等人所提出的方法进行多次试验之后，得出结论认为罗马砂浆之所以具有优良品质，并非消解方法或石灰的组成有什么秘密，而是由于均匀的混合和充分的捣固。

在后来的建筑史中，砌砖和砌石工程的耐久性不同的例子是很多的，这是由于对所有重要条件注意的程度有所不同之故。

隆德莱特的解释无疑是正确的。分析证明罗马的砂浆并无特殊之处，只是结构很致密而内部常发现有未碳酸化的石灰，这就证明这种砂浆是不透气的。印度的经验证明长时间连续捣固是有效的。在孟加拉，将砖磨细代替全部或部分砂子，用肥石灰与磨细的砖粉（Surki）在轮碾机中加水拌合，使形成粘性物料，然后将它加入集料中，再将全部物料充分混合后进行浇灌。之后，捣固几小时，直到挖一个洞，填满水也不被吸收为止。

希腊人和罗马人都早知道有些火山灰沉积物，如果磨细后与石灰和砂混合，所得的砂浆不仅强度较高而且能抵御淡水或含盐水的侵蚀。为此，希腊人曾采用塞雷（Thera）[现名圣多伦

(Santorin)] 岛的火山凝灰岩, 这种材料, 即大家所熟知的圣多伦土, 至今在地中海区仍负有盛名。圣多伦是一个缺乏建筑木材的岛屿, 当地农民所用的砂浆, 其组成和制备方法还是与古代相同的^[5]。

罗马建筑者所用类似的材料是那不勒斯(Naples)港或其附近各地区的红色或紫色的火山凝灰岩。由于这种土的质量最好的一种变型产于普佐里(Pozzoli)附近或普泽里(Pozzuoli)(拉丁文为Puteoli), 因而它就被称做火山灰(Pozzolana)^①, 后来这一名称又扩大为凡是属于这类的矿物质材料都称做火山灰。维特罗维斯(Vitruvius)对这种火山灰叙述道^②: “有一种砂样, 它天然具有特殊质量, 产于拜阿(Baiæ)及维苏维斯(Vesuvius)山的附近, 把它与石灰和碎石混合后, 无论建成普通建筑或水中建筑都很坚固”。

当无火山灰可资利用时, 罗马人就用碎砖粉和陶粉, 也可得类似的效果。维特罗维斯也曾引证^③: “将陶器碎片磨细并过筛, 以1分细粉加入3分河砂或海砂中, 所得砂浆使用时可得良好性能”。值得提出的是“水泥”这一名字在最近拉丁语和古法语中本来是指现在所谓的人工火山灰质材料的。后来又用来表示三组分混合而成的砂浆, 直到最近, 水泥才具有现在的含义。显然地, 在克里特的米诺文化时期(Minoan Civilization)早已将破碎的陶器加于石灰砂浆中使其具有水硬性, 据说罗马人可能是在发现罗马城郊的天然火山灰以前就已掺用了磨细的碎砖。

罗马人将其制备砂浆的知识传播到罗马帝国的边远地区, 例如, 在英国所发现的罗马的砌砖工程与意大利最好的一样好。磨

① 现在的意大利文多用这种拼法, 本书全书均将采用此字。主要受法文影响的其他写法有“Pozzualana”和“Puzzuolana”。

② 该书第Ⅱ部分第Ⅵ章, 系由Joseph Gwilt译成英文(London, 1826), 其后M·H·Morgan又翻译过(Cambridge, Mass, 1914), 另一译本是F·Granger翻译的(London, 1931)。Pling的叙述主要是Vitruvius的翻版。

③ 同注2, 第Ⅴ章。

细碎砖是最常用的组分，但在少数地区，也发现有类似那不勒斯港的天然火山灰的沉积岩。在这一时期可能已采用莱茵河(Rhenish)的火山凝灰岩，即所谓粗面凝灰岩(Trass)①，这种材料与火山灰一样直到现在仍在大量采用。

在罗马后期，建筑用砂浆的质量逐渐下降，这种情况一直延续到中世纪末期。例如在萨克森(Saxon)和诺曼(Norman)的建筑物中常发现有质量混合得很差的砂浆。它们通常是用煅烧不完全的石灰制成的。根据对法国的建筑物的检验证实^[6]在九、十、十一世纪时，石灰的煅烧技术几乎完全失传，而采用的是煅烧不良的石灰块，也没有加磨细碎砖。自十二世纪开始，质量有所改进，石灰经过良好的煅烧和仔细过筛。十四世纪之后，发现了优质的砂浆，显然砂子都先经过仔细淘洗以除去粘附着的杂质和粘土。在十七世纪的文件中有“Tarrice”或“Tarras”^[7]，说明英国在当时又重新在砂浆中采用了火山灰。

在中世纪常把砂浆叫做“水泥”，例如在中世纪及其后期常用的权威著作巴索洛米伍·安格勒卡斯(Bartholomew Anglicus)的“物品性质”一书中叙述道：“石灰……是一种煅烧而得的岩石，当其与水和砂混合，可制得水泥”②。但“砂浆”一词也早在1290年已开始采用③。

罗马的石灰和天然的及人工的火山灰的混合物，作为制造水下工程的唯一适当材料，长期保持了它的地位。例如，贝利杜尔(Belidor)^[8]是长期以来有名的水工建筑的权威，他就建议采用充分均匀的混合物：一种用碎砖、石膏和铁匠的熔铁炉渣，经仔细粉磨，洗去煤和杂质，干燥并过筛之后与新鲜的消石灰混合而得。同一著者还曾提到当有火山灰或凝灰岩的地方也可采用火山灰和粗面凝灰岩。在隆德来特^[9]关于建筑的巨著中(后文将引用)对上述专题进行了全面而透彻的总结。值得注意的是，即使

① 以前称Tarras，这个字来源于荷兰文。

② John Trevisa于1397年译成英文。

③ “牛津英文字典”中此字的第一次引用日期。

是在近期提出的许多权威的作者，仍然是古代的，包括普林莱、维特罗维斯和 St·奥格斯頓^[10]。

在这个时期以后，水泥知识最重要的发展无疑地应归功于约翰·斯梅頓 (John Smeaton) 所进行的研究。他可以说是这方面所有近代的发明创造的先驱者。在1756年，斯梅頓为在爱迭斯頓 (Eddystone) 礁石上新建一个灯塔 (原有建筑被火烧毁之后)，就着手寻找用于这种恶劣条件下的优质建筑材料^①。他发现通常用于水下的砂浆是由“两分消石灰干粉，与一分荷兰凝灰岩 (Dutch Tarras)^② 混合，并用尽可能少的水将它们很仔细地调成净浆的稠度所组成的”。这种混合物的使用效果并非都是良好的，他企图用冷水试验来比较各种混合物 (在凝结之后，立即将结硬的砂浆球体浸入水中)，以研究采用不同产地的石灰的影响。结果发现格拉莫根 (Glamorgan) 的阿伯桑 (Aberthaw) 石灰石所制得的石灰比普通石灰效果好。在比较了各种石灰石的化学性质后，他发现凡是质量较好的砂浆，石灰石中均含有相当数量的粘土物质。这是第一次揭露了水硬性石灰的性质。他同时比较了几种天然的和人工的火山灰变型 (包括煅烧过的褐铁矿渣和炉渣) 以代替粗面凝灰岩。最后，这个工程是用蓝色水硬性石灰和西维塔·维契阿 (Civita Vecchia) 的火山灰，以1:1的配比，充分混合所制成的砂浆。

虽然斯梅頓的经验是成功的，但水硬性石灰的应用并无发展，长时间内主要仍是采用古老的石灰和火山灰的混合物^③。在1796年^[11]，发现可用产于第三纪地层的粘土质石灰石 (即所谓

① A Narrative of the Building.....of the Eddystone Lighthouse, J. Smeaton, 2nd edn., London, 1793, 所谈的经验为该书第 iii 部分的第 iv 章。

② 这样称呼是由于自荷兰运去，1755年 Smeaton 发现这种材料实际上是来源于莱因河的 Andernach。

③ Bryan Higgins, Experiments and Observations made with the view of improving the Art of composing and applying Calcareous Cements (London, 1870)。研究了许多种不同物质掺入石灰砂浆中的影响，并以掺骨灰获得专利。

的龟甲石)的料球经过煅烧而制得水硬性水泥。虽然这种水泥与罗马砂浆并无相似之处,但约在1800年,由于它具有水硬性,曾经不恰当地被误称为罗马水泥。作为一种快凝水泥,它特别适用于与水接触的工程,因而逐渐地获得发展^①。这种水泥应用于土木工程中的兴盛时代延续到1850年,在这以后才逐渐地被波特兰水泥所替代。差不多在制得罗马水泥的同时,在法国用包洛格尼(Boulogne)附近的类似的凝块制得一种类似的天然水泥,同时在美国的罗森达尔(Rosendale)和劳伊斯维尔(Louisville)也发现一种煅烧后能制得水硬性水泥的“水泥石”沉积岩。不久以后美国的天然水泥工业达到了十分重要的地位。

L.J.维卡(L.J.Vicat)^②在研究水硬性石灰中,发现可以用石灰石(白垩)与粘土加水共同湿磨,得到的均匀混合物经过煅烧,能制成一种人工水硬性石灰。这种方法可以看成是近代波特兰水泥制造的雏型^③。J.弗劳斯特(J.Frost)在1811年也获得制造这类水泥的专利,并在斯万斯康布(Swanscombe)建立工厂,这是伦敦地区的第一家。他只将混合物进行轻烧,产品的质量明显地不如罗马水泥,因此售价较低。

波特兰水泥的发明史是很难辨明的^④。一般认为应归功于利兹(Leeds)的建筑工或瓦工J.阿斯普丁(J.Aspsdin),但这并不完全真实。阿斯普丁的第一个专利是在1824年10月21日获得的。他用修路的硬石灰石粉碎后煅烧^⑤,将所得石灰与粘土混合,加

① 见A.P.Thurston, *Engineering*, 147, 757(1939), 关于罗马水泥的历史。A. J. Francis, *Cem. Lime Mf.* 37(6), 113(1964)。

② *Recherches expérimentales*, Paris, 1818, *Mortiers et Ciment Calcaires*, Paris, 1828, J.T.Smith译成英文(London, 1837)。

③ 与维卡同时代的人, J. F. John, 他独立的得到同样的结论, 他为“石灰和砂浆”写的论文1819年首次在柏林发表, 但被后来的著者所忽视, 在1925年德国水泥工厂协会又以英文重新发表。

④ P. Gooding and P. E. Halstead, *Sym.*, London, 1952, P. 1, 综述了波特兰水泥的早期历史, 还可参阅H. H. Stenmou, *J. Res. Dev. Labs Portland Cem. Ass.* 2(2), 4(1960); A. W. Skempton, *Trans. Newcomen Soc.* 35, 117(1962-3)。

⑤ 石灰石是硬的, 煅烧可能仅仅是将石灰石裂成粉状的最方便的方法。