

水工建筑物中 水泥和混凝土的腐蝕

苏联 B. B. 金 德著

水利电力出版社

內 容 提 要

本书阐述了水泥和混凝土在天然水中侵蚀性物质作用下腐蚀的基本问题。其中介绍了各种不同水泥所制混凝土的腐蚀过程的物理化学实质，并着重地叙述了混凝土腐蚀的化学过程。书中不仅详细地讨论了混凝土在软水、酸性水、碳酸质水和矿化水作用下所发生的腐蚀过程，同时对如何保证混凝土水工建筑物耐久性的问题也作了具体的建议，并提出防止混凝土腐蚀的专门措施。

本书可供从事水工建筑物设计、施工和运行的工程技术人员以及科学研究人员之用，亦可供建筑工程专业的技术人员参考。

В. В. КИЦА
КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНА В
ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЯХ
ГОСЭНЕРГОИЗДАТ МОСКВА 1955

水工建筑物中 水泥和混凝土的腐蚀

根据苏联国立动力出版社1955年莫斯科版翻译

郭成举译

*

2116S634

水利电力出版社出版（北京西郊科学路二里沟）

北京市书刊出版业营业许可证出字第105号

水利电力出版社印刷厂排印

新华书店北京科技发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 1/32开本 * 10%印张 * 274千字

1959年8月北京第1版

1959年8月北京第1次印刷(0001-1,970册)

统一书号: 15143·1692 定价(第10类)1.70元

工作单位

前 言

对水工混凝土的主要要求，就是要求它的耐久性，因为水工建筑物，特别是大型建筑物，是要求在极长的时期内使用的。由于苏联水工建筑的规模极为宏伟，混凝土耐久性的问题具有巨大的国民经济意义。建筑者以及水泥和混凝土学科中的科学工作者的努力，在今天要以寻求种种需用资金、劳动力和材料最少而能提高混凝土水工建筑物耐久性的合理方法为方向。

如果除掉那些足以在硬化初期内损害混凝土整体性的混凝土收缩现象和温度现象，那末可以认为，混凝土的耐久性将决定于它抵抗各种外来作用的能力，这些外来作用的性质和强烈程度则决定于该建筑物的工作条件。对水工混凝土最有危害性的外来作用，计有：

- (1) 环境水和其中所含溶解物质的化学作用；
- (2) 负温和正温的更迭作用（造成混凝土的多次冻结和融化）；
- (3) 混凝土的交替更迭的湿润和燥却；
- (4) 由于毛细管吸水以及矿化水蒸发而引起的盐类在混凝土中结晶的作用。

由于上面所述的各项因素都可能促使混凝土的内部结构破坏，近年来已经出现了一种把它们认作混凝土腐蚀因素、并且将它们划分为物理的和化学的因素的趋向。与此相应，就是混凝土腐蚀过程本身也被划分为腐蚀的化学过程和物理过程两种。

本书专门讨论了上述前一种因素，我们在书中沿用了原先所已经确定的名词，将水泥结石、水泥砂浆和混凝土的腐蚀仅仅专指它们在直接与材料和环境介质间起化学作用有关的过程的影响下所发生的破坏。

水泥和混凝土腐蝕的問題，在上世紀的後半世紀開始為人們所注意，從那時起人們進行了大量的試驗室研究，得出不同水泥在不同介質中的性質的極為豐富的試驗材料。人們也對混凝土建築物在天然條件中的性質進行了實地觀測；但可惜這種觀測同試驗室中的實驗比起來，為數較為有限。

儘管已經得到的資料數量很多，但是屬於水泥和混凝土腐蝕的質的方面和量的方面的許多問題，至今還遠遠尚未判明。

在水泥和混凝土腐蝕方面的資料的互相矛盾，以及一系列個別問題的混淆不清，嚴重地阻礙了已有資料的總結，因此如果不算德文書 K. 陶爾希著“水泥的硬化及腐蝕”的譯本（在這本書中腐蝕問題闡述得完全不能令人滿意）的話，在我們的技术文獻中至今還沒有一本專門敘述混凝土腐蝕的書籍。在 1952 年，B.M. 莫斯科文的富有趣味的巨著“混凝土的腐蝕”問世，但是該書主要以作者本人的研究工作結果為根據，沒有能夠足夠詳盡地闡明混凝土的所有各種腐蝕。

本書並不是要想包羅所有一切的問題，它只包括水泥和混凝土的幾種腐蝕的討論，這幾種腐蝕是或多或少地具有典型組成的天然水對它們起作用時所要遇到的。與此相應，書中詳盡地討論了混凝土在不同組成的軟水、酸性水、碳酸質水和礦化水作用下所發生的腐蝕過程。

書中廣泛地利用了 B.E. 維杰涅也夫全蘇水工科學研究院在水工混凝土方面的實驗和研究工作。

作為編寫本書的原則，曾經力求使本書不僅對於在水泥及混凝土學科方面從事科學研究工作的人們有用，而且對於在建築施工及設計機構中工作的建築工程師也有用處，都易看懂。為了這個目的，書中有幾章（第七章和第八章）包含着一些關於直接與保證混凝土水工建築物耐久性有關的問題的具體指示和建議。在這幾章中討論了如下的問題：天然水取樣方法及其研究，環境水侵蝕的性質和程度的評定，關於選擇水泥、混凝土成分配合和防止混凝土腐蝕的特殊措施的論點，關於觀測使用中的建築物的混凝土

土的状态的指示等等。

为了使不很懂化学知識的讀者們能够对混凝土中所发生的腐蝕过程的物理化学实質有清晰的概念起見，特在第一章中論述几种主要水泥的硬化的化学知識。

第二章也属于一般性質，該章內列出天然水的分类和它們作为水工混凝土环境介質的特征。

书中对于水泥及混凝土耐蝕性的一些研究方法的問題寄以重大的注意，这些問題尽管有特殊的重要性，但有些研究工作者尚未予以应有的重視。

在論述水泥及水工混凝土腐蝕的个别种类和个别問題时（第三至五章），曾經利用并列举作者在全苏水工科学研究院和列宁格勒綜合工艺学院所作研究工作的結果，以及其他研究工作者的資料——主要是俄罗斯的和苏維埃的學者們的資料，他們在这一学科內所作的貢獻要比其他国家的學者們更多。书中特別利用了A. P. 舒列亞欽科，B. И. 恰尔諾姆斯基，A. A. 巴伊科夫，B. A. 金德，B. H. 云格，И. И. 布特尼科夫，B. Г. 斯克朗塔也夫，B. M. 莫斯科文，С. Д. 奧柯罗科夫，Л. С. 柯兰，Ю. М. 布特，И. Д. 扎波罗日，И. Е. 奧尔洛夫等等的研究工作。

在敘述了試驗資料和关于各类腐蝕的論点之后，又在專門的一章（第六章）內簡短地列入一些綜合和总结早先所有材料的理論根据，这些論据也可以被認作从作者和其他研究者的工作中推演出来的水泥及混凝土腐蝕理論的基本論据。

作者認为应向 И. И. 布特尼科夫和С. Д. 奧柯罗科夫致以深深的謝意，因为他們在从事本书的科学編审工作之中曾对原稿的修正作了宝贵的指示。

目 录

第一篇 几种主要水泥硬化过程的简要特征

第一章 水泥硬化作用的化学实质	7
1. 砂酸盐水泥	7
2. 特种砂酸盐水泥	14
3. 火山灰质砂酸盐水泥	16
4. 矿渣砂酸盐水泥	19
5. 矾土水泥	19
6. 石膏矿渣水泥	20
7. 无水石膏矾土水泥	22

第二章 論关于水泥硬化过程的新見解

第二篇 作为混凝土介质的几种主要天然水的简要特征

第一章 地下水	27
---------	----

第二章 地面水	31
---------	----

第三篇 在矿化天然水中盐类作用下水泥的腐蝕

第一章 問題的現况	37
-----------	----

1. 实物观察	38
2. 試驗室研究	44

第二章 測定水泥耐蝕性的試驗室方法	54
-------------------	----

1. 現行方法的評述	54
2. 新訂方法的敘述	60

第三章 硫酸盐溶液中水泥腐蝕(硫酸盐型腐蝕)的研究	67
---------------------------	----

1. 在 CaSO_4 , Na_2SO_4 及 MgSO_4 淡溶液中普通砂酸盐水泥的比較耐蝕性和腐蝕性質	68
2. 当 Na_2SO_4 及 MgSO_4 溶液的濃度稍高时普通砂酸盐水泥在其中腐蝕的性質的变更	77
3. 火山灰质砂酸盐水泥在不同濃度硫酸盐溶液中的腐蝕	90

第四章	溶液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子成不同	
	对比时水泥的腐蝕	101
第五章	有氯盐存在时普通矽酸盐水泥的硫酸盐型腐蝕	106
第六章	硫酸盐溶液对低铝酸盐型普通	
	矽酸盐水泥的作用	118
第七章	其他几种水泥的抗硫酸盐性	124
	1. 砂粉(石英)矽酸盐水泥	124
	2. 矿渣矽酸盐水泥	125
	3. 矾土水泥	126
	4. 石膏掺量加多的普通矽酸盐水泥	128
第八章	各种水泥在含有代表性盐份组成的	
	矿化水中的試驗	129
	1. 为工程“甲”所作的試驗	129
	2. 为工程“乙”所作的試驗	136
	3. 为工程“丙”所作的試驗	141
	4. 为工程“丁”所作的試驗	143
	第四篇 混凝土的碳酸型及泛酸型腐蝕	
第一章	混凝土的碳酸型腐蝕	148
第二章	混凝土的泛酸型腐蝕	168
	第五篇 溶出型腐蝕	
第一章	石灰从混凝土中溶出过程的质量	190
第二章	石灰从混凝土中溶出过程的数量(溶出速度)	200
第三章	石灰溶出时混凝土的腐蝕(强度的降低)	210
	第六篇 混凝土中水泥腐蝕的基本論据	
第一章	水泥腐蝕的几个主要类型的基本論据	227
	1. 盐类作用下的腐蝕	227
	2. 酸类作用下的腐蝕	238
	3. 軟水作用下的腐蝕	240
	4. 海水作用下的腐蝕	243
第二章	天然水侵蝕性的类型和混凝土腐蝕的主要	
	类型的划分	244

第七篇 水的侵蝕性的存在和程度的測定以及保證水工

混凝土耐久性的措施

第一章 混凝土环境水的侵蝕性的征象和定值	246
第二章 环境水侵蝕程度的評估	254
1. 溶出型侵蝕性	254
2. 泛酸型和碳酸型侵蝕性	256
3. 硫酸盐型侵蝕性	261
4. 鎂盐型侵蝕性	265
5. 有两种及多种侵蝕性时水的侵蝕程度的評估	265
第三章 論产业污水的侵蝕性	269
第四章 保證水工混凝土耐久性的措施	273
1. 水泥品种的選擇	274
2. 建筑物中混凝土达到高等品質(不透水性和整体性)的 基本条件	278
3. 防止混凝土腐蝕的特殊措施的選擇	284

第八篇 采取水样和研究水质以及觀測混凝土水工建筑物 状态的指示細則

第一章 混凝土环境水和拌制澆洒用水的取样和研究	291
1. 一般指示	291
2. 取样方法	292
3. 試样的封装和发送	294
4. 水的野地試驗	295
5. 水的試驗室定量分析	299
6. “地質专家”式取水器及其使用方法的描述	300
第二章 混凝土及鋼筋混凝土水工建筑物的状态的觀測	301
1. 建筑物中混凝土状态的觀測	302
2. 裂紋和接縫的觀測	307
3. 环境水組成的觀測	309
附录 定值及技术条件。“水工混凝土。环境水的侵蝕性的征象 和定值”	310

参考文献

第一篇 几种主要水泥硬化过程的简要特征

第一章 水泥硬化作用的化学实质

1. 矽酸盐水泥

大家知道，矽酸盐水泥就是将混合原料或是具有一定化学组成的天然岩石在大約 $1,450^{\circ}$ 温度下燒成具有不同形状的燒結硬块(顆粒)所得到的熟料,再加細磨而成的产品。矽酸盐水泥原料的組成部分一般就是石灰質和粘土質岩石;前者主要由碳酸鈣 CaCO_3 組成,而后者則含有 Al_2O_3 和 SiO_2 。除此以外,上述两种岩石中也含有比較少量的氧化鉄—— Fe_2O_3 。

在焙燒的时候,碳酸鈣盐和粘土中的化合物都将遭受热分解。当温度繼續升高时,热分解所得的氧化物将进入化学相互作用,产生相应的盐类: CaO 和 SiO_2 产生矽酸鈣盐(矽酸鈣), CaO 和 Al_2O_3 产生鋁酸鈣盐(鋁酸鈣), CaO 和 Fe_2O_3 产生鉄酸鈣盐(鉄酸鈣)^①。

在焙燒的过程中,随着温度升高,最初产生的矽酸鈣,鋁酸鈣和鉄酸鈣将依照增加盐基性也就是增氧化鈣含量的趋向改变它們的組成。作为最后的結果,将得出一种被称为水泥熟料的燒結物,这种物质主要由下列四种化合物組成:

- (1) 矽酸三鈣—— $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$;
- (2) 矽酸二鈣—— $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$;
- (3) 鋁酸三鈣—— $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$;
- (4) 鋁鉄酸四鈣—— $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^②。

① 这里所說的矽酸、鋁酸和鉄酸,都是复数名詞,因为大家知道, Al_2O_3 , Fe_2O_3 ,以及特别是 SiO_2 都能夠和不同比例的水相結合,成为多种不同組成的鹽类。我們还要指出, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 都是两性的(双重性的)氧化物,但在本場合同为有強烈碱性的 CaO 存在,它們的作用有如酸性的氧化物。

② 最后一种化合物常常被称为白期密勒氏体或丙体。

由于矽酸盐水泥的熟料可以当做一种人造岩石来看待，上述这些化合物常被称为熟料的(水泥的)矿物。如果把全部四种矿物的总和作为100，前两种矿物按重量一般占总和的75~80%左右，而后两种则占20~25%左右。但在每一对矿物的范围之内，它们的相对含量可能在很大的幅度内波动。

研磨熟料所得成品的性能，强烈地决定于上述几种矿物的存在，以及它们的量的对比。变更矽酸盐水泥的矿物组成，就有可能获得各种独特的品种(例如含有多量 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的就是低热水泥，含有多量 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的就是高强度快硬水泥，含 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 不多的就是抗硫酸盐水泥)。

每一种熟料矿物在水泥硬化过程中都有它的独特的作用。因此，硬化过程本身进行的性质，以及产生出来的水泥结石和建筑用砂浆或混凝土的化学组成和物理力学性能，首先都决定于水泥的原始的矿物组成(物质组成)。

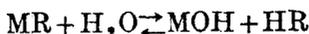
但是必须注意，矽酸盐水泥的性能，正同任何其他复合胶结材料的性质一样，决不是单个成分的性能的简单总和；相反地，在硬化化学过程和水泥结石物理结构形成过程的发展中，单种矿物彼此间的相互影响着巨大的作用。这一种情况使得在多成分水泥中进行上述过程时显得极为复杂，因此直到最近以前，虽然在該一学科内已经进行了大量研究，但是与水泥硬化有关的许多问题仍然尚未明悉，还需要作进一步的研究。

我们不拟专门论述矽酸盐水泥硬化过程的物理方面，所要讨论的仅仅是这一过程的化学方面，并且讨论将按便于在今后理解腐蚀现象实质的计划来展开。

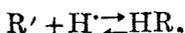
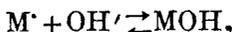
化学过程是在水泥加水调合后立即就开始的，并且随着它的进展将导致愈来愈多的新化合物产生出来，这些化合物起初是成高度分散的状态(胶质状态)产生的，嗣后则被增实，并经历结晶和再结晶作用，造成愈来愈坚固的内部结构。因此，原来是塑性-粘性体系的水泥浆，就能够渐渐地转而为固体——水泥结石。

矽酸盐水泥的四种熟料矿物按照它们的化学本性来说都是一些极弱酸类的钙盐。这种盐类具有极不稳定的不密实的结晶结构，它们很容易同水起相互作用，并在其时遭受分解（水解）。

盐类的水解反应属于典型的离子反应，其成因就是盐的离子和水的离子的相互作用。盐类水解的一般形式可以用下列方程式来表示：



或是

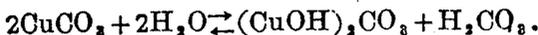


式中 MR ——给定金属阳离子(M')和给定酸类阴离子(R')所生成的盐；

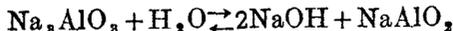
MOH 及 HR ——生成的盐基和酸。

水解的平衡状态，正如任何其他离子反应一样，决定于反应物质与生成物质在电解（离子化）程度上的对比。由于水的离解程度极其微弱，在大多数场合下平衡左移，也就是向着水的一方面移动的，这就是说只有很小一部分盐将遭受水解。

在某些场合，当正盐（中性盐）水解时，所生成的不是盐基和酸，而是盐基和酸式盐或是碱式盐和酸，例如：

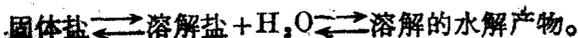


同样也有一种情形，就是正盐转变成为盐基性较低的另一种正盐。例如，正铝酸钠可能在水解时转变为偏铝酸钠：



或是 $3Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 4NaOH + Na_2O \cdot Al_2O_3.$

难溶盐的水解，最简单的就是盐类溶解部分的水解，在这一场合将形成如下的平衡：



但是如果盐不能够全同地溶解（也就是保持它的組成，并不分解），水解过程就比较复杂了。当水对这种盐起作用时，固体盐的水解分解立即就开始，这种分解或者进行到底，或者进行到水解产物在水中达到一定浓度时停止。有时当我们所考究的一种盐水解时，实际上只有一种水解产物转入溶液，此时固态盐和周围水介质之间的平衡只是在该项可溶水解产物的浓度达到一定数值后方才成立。矽酸盐水泥熟料矿物的水解也正是这样进行的，随着水解将发生这些矿物的分化，其时盐基（石灰）进入溶液，而第二种水解产物却不按相应数量（当量）溶解^①。

对于硬化的化学方面以及混凝土腐蚀过程两个概念来说，有一项极为重要的情况，就是熟料矿物水解分解的性质决定于与它们起作用的水的数量。

当水量比较少时（譬如调拌砂浆及混凝土时所加入的水），熟料矿物的水解分解不能进行到底，也就是不能进行到获得构成它们的盐基和酸的时候。之所以这样，其原因是：高盐碱性矽酸钙和铝酸钙的水解具有逐级进行的性质，可以按时间分为若干阶段，在每一个阶段都将产生一些盐碱性较低的（水化的）化合物，并析出一个CaO分子（转为Ca(OH)₂）。与此同时，不同水解阶段进行的可能性，决定于环境介质中石灰（作为水解产物之一）的浓度。

对于水化矽酸钙和水化铝酸钙来说，都存在着一种所谓极限石灰浓度，在这种浓度之下将发生给定水化矽酸钙或水化铝酸钙同石灰溶液之间的化学平衡；当石灰浓度等于或大于极限浓度时，将不发生水解。

对于水化矽酸一钙来说，极限石灰浓度（折算为CaO）大约为0.09克/公升；对于水化矽酸二钙，大约为1.3克/公升；对于水化铝酸二钙，大约为0.16克/公升；对于水化铝酸三钙，大约为0.56克/公升。水化矽酸三钙的极限石灰浓度超过了石灰的最大

① 只有某些铝酸盐，特别是 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，可能稍稍溶解而不致分解（当水中不含或仅含少量石灰时）。

溶解度，也就是說，实际上是不能够达到这种极限濃度的，因此，在有水存在的情形下，这种化合物不能够稳定地存在着。

从上述可以知道，要使矽酸三鈣或矽酸二鈣的水解的各阶段都能够进行，水中石灰的濃度不应当超过每公升 0.09 克 CaO ，而要使鋁酸三鈣全部水解，石灰濃度不应当超过每公升 0.16 克 CaO ①。这样的条件只是在水量极多或是水不断更新的时候才能存在。当水的相对数量不多时，在水解第一阶段的开始就要极迅速地造成很大的石灰濃度，足以保証最初的水解产物的存在就处于平衡状态，并从而排除了它进一步水解分解的可能性。

承接上述，当水量不多时，水同主要熟料矿物（每一种个别地）的相互作用将以下列方式进行。

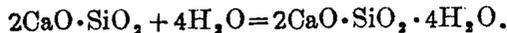
矽酸三鈣 矽酸三鈣将水解成为水化矽酸二鈣，后者的极限石灰濃度約为每公升 1.3 克 CaO （也就是同飽和石灰溶液的濃度相接近）：



矽酸二鈣 最初矽酸二鈣应当受到不完全的水解，产生水化矽酸一鈣：



但是等到石灰濃度达到每公升 1.3 克 CaO 左右，水解就要停止，而矽酸二鈣的水化过程就要开始，并产生出与矽酸三鈣水解时所得相同的化合物：



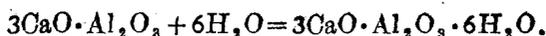
鋁酸三鈣 鋁酸三鈣同矽酸二鈣一样，最初遭受部分的水解，产生水化鋁酸二鈣：



但是等到石灰濃度达到每公升 0.56 克 CaO 左右，鋁酸三鈣的单纯水化过程就要开始：

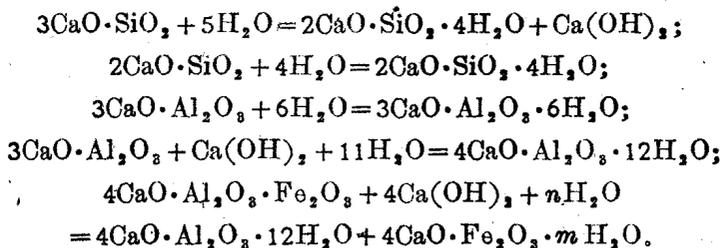
① 当鋁酸盐水解时，显然不会产生水化鋁酸一鈣。

② 应当指出，水化鋁酸盐及水化矽酸盐中水化水分子的数目是不能認為已經是完全确实了的。



照这样，当水量比较少时，仅仅矽酸三鈣遭受水解（不完全的）。至于說矽酸二鈣和鋁酸三鈣，那末它們的主要部分是被水化的，也就是說將和水相結合而鹽基性不降低，仅仅在最初一段時間內，当液相中石灰的濃度还没有达到各該矿物（在水化状态下）的极限濃度时，有小部分这种矿物可能受到部分的水解^①。

十分明显，如果我們再进一步不是讓純水和給定的熟料矿物（ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 除外）起作用，而是讓含有溶解石灰的水同它起作用，那末当石灰濃度等于或超过极限濃度时，所发生的过程将以水化为限，而没有水解，因为平衡的条件是早已造成了的。在这样的場合，当和水（有限数量的）发生相互作用的不是单独的一种熟料矿物，而是它們的共合，正象矽酸盐水泥那样时，也可能使熟料矿物处于类似的状况。当水泥加水調合后，水中将因矽酸三鈣的水解而迅速充滿石灰，并且使石灰的濃度对于其余一切矿物（当它們水化之后）來說都超过了极限濃度。在这样的情形下进行的反应可以用下列方程式来表示：



从上述方程式中看出，由于矽酸三鈣水解时析出石灰而造成石灰的飽和溶液，不仅造成条件使其余矿物不能水解和产生鹽基性較低的化合物，甚至还使得鋁酸鈣和鋁鉄酸鈣的初始鹽基性有所提高。后一情况是完全合乎規律的，因为对于生成中的水化鋁酸四鈣和水化鉄酸四鈣來說，极限石灰濃度的数值各为每公升 1.08 及 1.06 克 CaO ，也就是都小于石灰飽和溶液中的石灰濃度。

專門的研究指出，矽酸盐水泥硬化时熟料矿物水解和水化反应的进行实

① 必須說明，每一种熟料矿物的水化总发生在水解之前。

际上要比我們所說的稍微复杂一些，但是根据大多数研究資料，生成中的产物的最后組成有如上述方程式中所示，已經随着時間漸成定論①。

矽酸盐水泥和水的相互作用起初进行得比較快，嗣后则因为水化产物在熟料顆粒周圍形成一种密实的薄膜而漸漸阻滯。經過长时期硬化后，水泥結石就成为一种由一些直至最后都不被水化的熟料顆粒所組成的复杂的集合体，顆粒彼此間則由种种形状尺寸各不相同的水化产物結晶体和具有胶质构造或极細微晶构造的固体物质胶合起来②。按照組成部分形状尺寸的多样性來說，水泥結石正和混凝土相似，直至最后都不被水化的熟料顆粒和新生物质的較粗晶粒在这里起着集料的作用。在确立了这一比拟之后，B.H.云格将硬化的水泥称为微觀混凝土(参考文献114)。

水泥結石的結構不是密实的，本身包含着許多充滿着水的孔眼和毛細管，这种水就是調合水泥时所用水量中的一部分。当水从水泥結石中蒸发时，这些孔眼将为空气所占据。調合时所用水的相对数量愈多，也就是水灰比愈大，則水泥水化时未利用掉的水的成数亦愈大，因而水泥結石的孔隙率亦将是愈大。这一点也就可以說明下列事实：在其他条件相同的情形下，混凝土的主要技术性能，例如强度、不透水性和耐冻性，决定于水灰比的数值，并与它成反向依从关系。

不管調拌混凝土、砂浆或淨水泥浆时所用的水量是怎样多，它总是远远不足以保証熟料矿物完全水解；因此在任何实用的水灰比之下，水泥和水所起的化学相互作用总是如以上所述那样地进行。

假如水的数量超过水泥的数量好多倍，譬如1~2克水泥分散在1公升水中时，情形就是另外一种了。在这一場合，熟料矿物水解时所产生的游离石灰的数量不足以达成为保証水解及水化的初始产物与水介質間的平衡而需的极限石灰濃度。結果将发生它們的进一步水解，直至完全分解成为相当的酸和盐基时为止。

当大量的水长时期作用于已經硬化的矽酸盐水泥时，亦将造

① 最近有些研究工作者获得了关于水化鋁酸四鈣結晶格构不稳定的結論，并在这一基础上对于从硬化矽酸盐水泥中的鋁酸三鈣产生水化鋁酸四鈣的可能性发生怀疑。但是这一結論同其他研究者的資料有差異，因此还需要經過进一步的驗証。

② 在水泥結石中成結晶状态的有石灰和水化鋁酸鈣，而成无定形的或是微晶状态的则有水化矽酸鈣。

成同样的情况，唯一的差别是：全部成分不是一起(平行地)遭受完全的水解分解，而是按照这些成分的极限浓度的大小次第进行的。这一问题将在专述溶出型腐蚀的一章内详细讨论。

归根结底，作为大量水对水泥结石(混凝土)长时期作用的结果，它将不可避免地发生完全的破坏，因为熟料矿物完全水解的产物——矽酸，氢氧化铝和氢氧化铁——不能够形成坚固的结构，而是形成一些或多或少地无联系的胶状物质。

这样我们就看到，作为水泥硬化过程的基础的矽酸盐水泥熟料与水所生的相互作用，在其进一步发展时就要引起硬化水泥(混凝土)的腐蚀。这一个理论对于其他水泥来说也是正确的。

我们顺便指出(关于这一点今后将有更详细的论述)，以上所讨论的当水从水泥结石中溶出石灰时水泥结石中发生的作为“溶出型腐蚀”的成因的物理化学过程，就是对于混凝土的其他各种腐蚀，也起着头等的的作用。例如，混凝土的碳酸型腐蚀，泛酸型腐蚀和镁盐型腐蚀都可以认为是由于石灰与酸或镁盐起了相互作用而使水泥结石(混凝土)孔眼中石灰浓度不断降低。不论上述相互作用的产物是些什么，石灰浓度的降低总是不可避免地要引起水泥结石成分的完全水解分解，这种分解显然亦将按着与混凝土受淡水溶出作用的情形相同的顺序进行。

2. 特种矽酸盐水泥

对于水工建筑来说值得令人注意的有两种不同的矽酸盐水泥：抗硫酸盐型矽酸盐水泥和低热矽酸盐水泥(有时称为乙型水泥)。前一种水泥与普通水泥不同，就在于铝酸三钙含量降低(不大于5%)。后一种水泥的特征就是相应地提高矽酸二钙和铝酸四钙的含量，借以使矽酸三钙的含量减少和铝酸三钙的含量降低。由于熟料中铝酸盐的含量降低，硬化的抗硫酸盐型矽酸盐水泥含有高盐基性水化铝酸钙的数量较少。这样就消除了产生大量硫酸铝钙的可能性，而这种现象正是矽酸盐水泥遭受硫酸盐型腐蚀的基本原因。

当低热矽酸盐水泥硬化时，矽酸三鈣水解和鋁酸三鈣水化的强烈发热反应应按較小的程度进行，因此初始的和总的热效应都比普通矽酸盐水泥的同一效应小一些。这一点本身就足以降低混凝土体内的温度坡降，而这种温度坡降对于巨大的建筑物整体性的保持来说，具有巨大的意义^①。

硬化中的低热矽酸盐的强度的增长，比普通矽酸盐水泥进行得慢一些。硬化低热矽酸盐水泥与普通矽酸盐水泥不同之处，就是它或者含有很少量，或者几乎不含有固相的游离石灰（成结晶状态）。虽然低热乙型矽酸盐水泥^②的抗硫酸盐性較高，間接地說明了其中所含水化鋁酸盐的盐基性較低，但这种水泥硬化时完全不可能产生高盐基性水化鋁酸盐和水化鉄酸盐。

除了缺乏直接的試驗資料而外，上述的矛盾也使人們不能作出关于硬化乙型矽酸盐水泥中水化鋁酸盐的組成的結論。关于水化鉄酸鈣的組成，可以說情形也是一样。应当概括地指出，要确定矽酸鈣和鋁酸鈣同时发生水解和水化所得产物的化学組成，必須要进行大量的試驗工作。正因为如此，所以直至今天不仅是在特种矽酸盐水泥方面，而且也在具有一般組成的矽酸盐水泥和以它为基础所制成的火山灰質及矿渣矽酸盐水泥方面，关于这一項問題的見解始終沒有完全統一起来。

照这样，区别低热矽酸盐水泥組成的一項十分明显的因素，就是它不含有固相游离石灰，或是和普通矽酸盐水泥比起来，游离石灰含量微不足道。至于这一因素可能在怎样的程度上影响水泥在不同条件下的耐蚀性，将在下列几章中叙述。这里我們仅仅指出，关于低热矽酸盐水泥的耐蚀性的試驗研究(用合理方法)还是远远不够的，这主要是因为它在建筑工程中的应用直至今日还是很有限的原故。

① 温度坡降的存在将导致热变形，这种变形同干缩变形相迭合，可能在混凝土体内引起巨大的足以损坏它的內部结构的完整性的内应力。

② 其中鋁酸盐的含量与普通矽酸盐中的含量相同。