

高温下 胶凝物质的硬化

〔苏联〕 Ю. М. 布 特 著
Л. Н. 拉什科维奇

重庆建筑工程学院 译

中国工业出版社

本书阐述在潮湿介质和高温条件下胶凝物质的硬化问题。为了比较,对常温下胶凝物质的硬化过程也作了讨论。除了叙述胶凝物质以及有各种掺料的胶凝物质混合物的硬化外,还叙述了胶凝物质各别组成间及其与水相互作用的过程。

本书除供工程师以及胶凝物质和其制品方面的科学研究工作者应用外,亦可作为高等学校教师及学生的参考书。

本书由重庆建筑工程学院建筑材料教研组蒲心诚、丁济新、岳昌年、吾用明四人共同译出并经过互相校对,曹建华参加了大部分审校工作,全文由丁济新整理。此外,翻译过程中还得到杨珏副教授的指导,并对译文作了审阅。

Ю.М.Бутт, Л.Н.Рашкович

**ТВЕРДЕНИЕ ВЯЖУЩИХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

ГОССТРОЙИЗДАТ—1961

* * *

高温下胶凝物质的硬化

重庆建筑工程学院 译

*

建筑工程部图书编辑部编辑(北京西郊百万庄)

中国工业出版社出版(北京左黄厂路10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $8^{3/4}$ ·插页7·字数199,000

1965年2月北京第一版·1965年2月北京第一次印刷

印数0001—2,570·定价(科六)1.50元

*

统一书号: 15165·3620(建工-428)

譯 者 序

在現代化的装配式鋼筋混凝土制品和硅酸盐制品生产工艺中，湿热处理是最重要的工序之一，它在縮短制品的生产周期、減小制品企业的建筑面积、降低成本和保証制品质量等方面起着决定性的作用。因此，研討矿物胶凝物质在高温湿热处理条件下的硬化机理，闡明影响制品质量的工艺因素，揭示制品物理力学性质与各工艺因素之間的相互关系，以及找寻控制制品质量的工艺措施等有着巨大的现实意义。

本书系統地論述了 $\text{CaO—H}_2\text{O}$ ， $\text{MgO—H}_2\text{O}$ ， $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ， $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 等二元和三元含水系統中（特别是在高温条件下）所发生的反应和单相的性质，而对高温下的 $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系統的論述尤为詳尽。在这基础上又詳細地闡述了硅酸盐制品在高温湿热处理时硬化过程的規律性和强度形成机理以及各种工艺因素对此类制品质量的影响。此外，也敘述了硅酸盐水泥制品及石灰矿渣砂制品的硬化理論問題。因此，本书对解决上述一系列問題有一定的参考价值。

本书中矿物名称系以1957年中国科学院編譯出版委员会名詞室編訂的“矿物学名詞”为准，某些新矿物如 родезит(罗德石)，мантанит(曼达石)目前尚无中文譯名，暫按讀音譯出。

参加本书譯校工作的有：丁济新、吾用明、岳昌年、曹建华、蒲心誠。在翻譯过程中得到了楊珏副教授的热情帮助，并对譯文进行了审閱，在此表示衷心的感謝。

限于譯者的技术和翻譯能力，差錯必然不少，尙希讀者多作指正。

序

由于在建筑中必须广泛采用工业化的方法，因此，工厂生产以胶凝物质为主的各种建筑制品，就具有愈来愈大的意义。这些制品是：由普通混凝土、轻混凝土及多孔混凝土制成的各种混凝土及钢筋混凝土制品，石棉水泥制品，以石灰、砂等为主的硅酸盐建筑制件等。所有这些材料的形状、尺寸都不相同，从较小的板一直到大型板材和其他大型装配式建筑结构构件。

通常在工厂中已成型的，以胶凝物质为主的制品的硬化是在蒸汽养护室或压蒸釜中进行的，即在高温和潮湿环境的条件下进行的。在进行这样的湿热处理时，胶凝物质的硬化过程大大地加快了。但是，即使在这些条件下，硬化还是需要很长的时间，因而，加速硬化就显得极为重要。

湿热处理时，不仅胶凝物质的硬化加快，而且在已硬化的胶结物质内，新生成物的组成及其结构也会起变化，这就使成品的一些性质发生了改变。在高温下，胶结物质和骨料间的相互作用在更大的程度上显示出来，而这些作用在常温下没有实际意义，而且对制品性质的影响也很小。因此，详细研究胶凝物质在高温条件下的硬化过程有着重大的科学和实际意义。

对胶凝物质在常温下的硬化已经研究得比较清楚，关于这一问题已经发表了大量著作；而对胶凝物质在高温下硬化的研究，主要是在最近几年进行的，这是由于胶凝物质制品的生产有了巨大的发展所致。不过到目前为止已经积累了大量试验和实践方面的资料，将这些资料加以综合，毫无疑问是有意义的。

在本书的作者面前就提出了这样的任务。书中综合了苏联和国外研究者们关于胶凝物质在高温和潮湿介质中硬化过程方面的最重要的研究成果。

熟悉这些材料，对这一领域内进行更广泛的研究以及解决建筑材料工业人员所面临的巨大任务，是有裨益的。

目 录

譯者序
序

第一部分 氧化鈣、氧化鎂和氧化硅与水的相互作用

第一章 研究方法	2
1. 水热合成	2
2. 主要的相分析方法	10
第二章 $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ 系統	16
第三章 $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ 系統	34
第四章 $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系統	39
第五章 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系統	57
1. 单相	57
2. 飽和水蒸汽中氢氧化鈣和二氧化硅的相互作用	85
3. 石灰与二氧化硅和水相互作用的机理	103
4. 在过热水蒸汽中氢氧化鈣与二氧化硅的相互作用	112
5. 掺有氢氧化鎂和碱的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系統	118
第六章 $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系統	122
1. 单相	122
2. 水化硅酸鎂的形成	132
3. 水份参与下碳酸鎂及白云石与二氧化硅及硅酸鈣 的相互作用	143

第二部分 石灰和硅酸盐水泥制品的硬化

第七章 石灰-砂制品的硬化	146
1. 强度形成的机理	147
2. 容重的影响	158

VI

3. 水热处理制度的影响	161
4. 原材料配合比的影响	165
5. 原材料細度的影响	169
6. 用掺料来强化石灰-砂制品的硬化过程	174
7. 氧化鎂杂质的影响	180
第八章 石灰-矿渣砂制品的硬化	185
第九章 硅酸盐水泥制品的硬化	188
1. 熟料矿物的水化产物	189
2. 水化时熟料矿物的相互作用	191
3. 水化时硅酸盐水泥与石英砂和某些其他掺料的相互作用	194
4. 硅酸盐水泥的硬化机理	198
附图	209
参考文献	223
附录	234
人名对照表	267
名詞对照表	275

第一部分 氧化鈣、氧化鎂和氧化硅 与水的相互作用

研究以石灰和硅酸盐水泥为主的建筑材料和制品的硬化过程是一个相当复杂的任务。由于硬化时的新生成物非常少，要发现它們和研究它們都很困难。而且硬化反应进行得很慢，要完成这一反应并使之达到平衡状态需要很多的时间，因此，一般說来，需要研究的不是較简单的平衡状态，而是要研究某些相轉变为其它相的复杂过程，以及原始相、中間相和最終相的溶解动力学和結晶动力学。

此外，目前对于硬化机理还没有一致的观点，現有的理論也相互矛盾，而且不能經常給予研究者和生产者以正确的引导。

为了順利地研究制品中所发生的过程，必須預先研究正在硬化着的建筑材料中最重要的单个組成物之間的反应。

因此，为了了解胶結物质的主要組份——水化硅酸盐形成时所发生的現象，必須研究单相的性质以及在 $\text{CaO—H}_2\text{O}$ ， $\text{MgO—H}_2\text{O}$ ， $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ， $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系統內所进行的反应。

在研究三元系統前应先研究二元水系統，这一研究还有着独特的意义，例如，在熟悉了 $\text{CaO—H}_2\text{O}$ 系統內所进行反应的机理后，便可以对生产中以及建筑工程中使用熟石灰和生石灰时所出現的主要問題給予解答。

第一章 研究方法

研究水热硬化过程，目前采用X射线法、热学法、光谱分析法(红外线区域)、岩相分析法、电子显微镜法、化学法、放射化学法和一些其他的相分析方法。然而，这些方法对压蒸建筑材料特殊性并非完全适用。

为了能利用这些方法对压蒸处理的产物顺利地进行研究，首先，应该对任何水化硅酸钙单体的化学和物理性质进行相当仔细的研究。为此，必须得到这些无杂质的，纯粹的水化硅酸盐。

本章研究胶结物质组成中的水化合物单体的合成方法，以及在鉴定和研究这些化合物时所采用的物理化学分析法的某些特点。

1. 水热合成

当水热合成时，在原始组份之间发生反应，而各组份是按所需获得的产物并按一定的化学计算比例而配合的。合成是在一定的温度和恒压的水蒸汽环境中，而且一般还有液相的存在下进行的。

a. 设 备

研究压蒸硅酸盐制品，通常是将已成型的各种尺寸的试体放入较大的实验室压蒸釜中(容积约20升)进行压蒸养护。在实验室研究试体的工艺性质(如强度)时，这种压蒸釜是不可缺少的，但它不适于用来进行精确的物理化学研究。要在大的压蒸釜中研究组份间相互作用的机理与获得纯粹的新生成物是困难的。在这种条件下最好使用容积小得多的，在许多情况下还装有特殊附件的压蒸釜。

从多种多样小型压蒸釜（所謂水热弹）的結構中，我們只叙述两种，其中之一是用飽和水蒸汽进行工作的，而另外一种用的是过热水蒸汽。这些水热弹的結構比較簡單，使用方便，工作可靠。

一般对水热弹有下列要求：

1. 試体既能放置在液态介质中，也能放在蒸汽介质中；
2. 在試驗的溫度下能使溶液和固相分离，但又不致破坏容器的密閉性；
3. 用操作簡單而方便的閥門使水热弹完全密封；
4. 水热弹內表面的銹蝕应最小；
5. 用过热蒸汽的水热弹应装有压力表；
6. 根据最大压力和溫度所計算的水热弹的强度安全系数应为3~5。

在大多数情况下，沒有必要直接在水热弹的容器內測量溫度，因为要保証恒溫系統和处于其中的水热弹之間的溫度平衡是比較容易的。

在研究难溶于水的物质时，沒有必要去測量与該溶液处于平衡状态的蒸汽压力，因为后者实际上和在該溫度下純水上面的飽和水蒸汽压力沒有区别，并且可以很容易地查表确定。

在試驗过程中，水热弹內物料的拌合可用旋轉或搖晃水热弹来实现，也可借助于磁力攪拌机来进行。

α) 在低于 300°C 及相应的飽和水蒸汽压力下工作的水热弹

这种水热弹的結構是我們在1957年設計成功的，它的內部容積（約100厘米³）足夠供物理化学研究之用。

水热弹的詳图如图1所示；图2是它的外貌。它是由ЭЖ-1Т（1Х18Н9Т）号不銹鋼制成的，这种鋼的銹蝕仅仅表現在少量鉻离子轉入溶液。如果由于某种原因而不允許有这种銹蝕时，那末，彈內必須衬入两个用优质金屬制成的薄壁圓筒，它可以很容易地固定在彈內。用經過退火的紫銅作为密封垫圈。

水热弹是两个互相旋紧的套筒，筒的端部有着供擰紧用的正

方形突块。銅质垫圈放在一个套筒的环形槽內。旋紧水热弹时，另一个套筒上具有三角形截面的环形齿压入垫圈。經第一次旋紧后，在垫圈上留下一个齿形断面的凹痕，垫圈扩展开来，而以后就紧紧地固定在槽內。实践表明，垫圈至少可用 100 次，可一直用到它被环形齿所凿穿，或者因形成横向裂口而破裂为止。垫圈的更换是并不困难的。

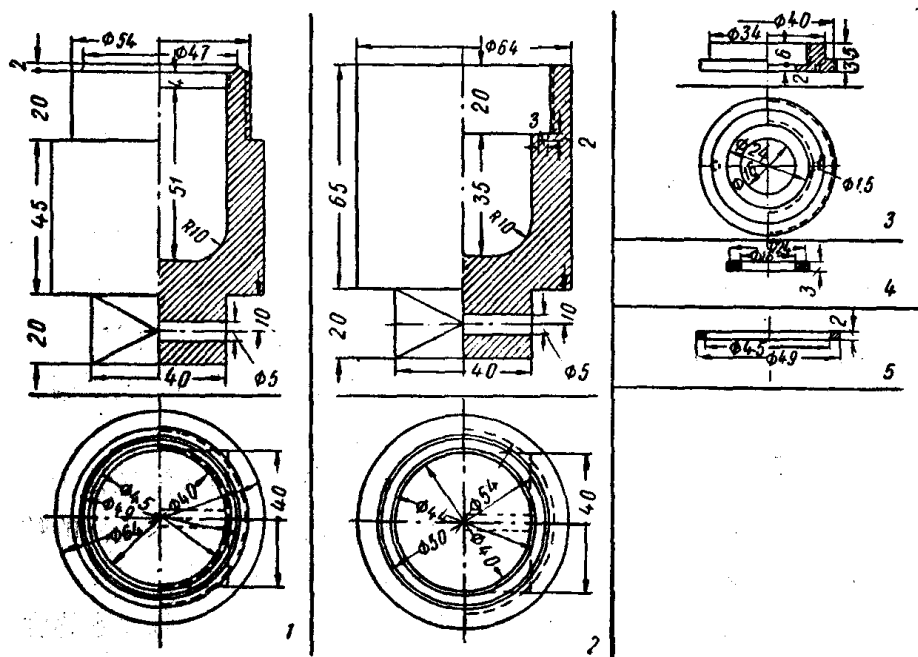


图 1 用饱和水蒸汽的水热弹构造

1—下套筒；2—上套筒；3—过滤器圆环；4—过滤器圆环盖；5—密封垫圈

由于水热弹的两个部份都是由同一种鋼制成，为了防止螺紋被卡住，試驗前必須对它进行潤滑。潤滑时涂上薄薄的一层用石墨粉和少量机油混合制成的膏状物。一般只对具有阳螺紋的套筒进行潤滑。这样可以防止彈內物料受到潤滑剂的污染。

两个正方形突块上的圓柱形通孔是为了便于对加热后的水热弹进行操作用的。

在一个套筒上部的內面有3~4圈螺紋，它們是用来擰入过滤

器圓環的。圓環的構造在圖 1 和圖 2 上表示得很清楚。圓環和它的蓋子之間可夾入過濾器——小的青銅（銅質）網或鎳網。為了使網的孔隙減小，將網鍍鎳或鍍鉑。鎳或海綿狀鉑的鍍層的厚度取決於網格孔眼的大小和彈內物質的分散度，並用試驗方法確定。過濾是在翻轉水熱彈並使其下部在水中冷卻時進行的。這時，水熱彈下部的水蒸汽凝結，在所產生的壓力差作用下，溶液迅速自上而下流動。

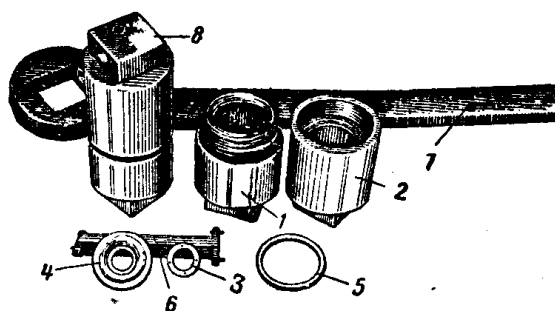


圖 2 小型水熱彈，它的組成部份和裝置

- 1—下套筒；2—上套筒；3—過濾器圓環蓋；4—過濾器圓環；
5—密封墊圈；6—擰上過濾器的扳手；7—擰緊水熱彈的扳手；
8—裝配好的水熱彈

必須估計到：在未加熱的狀態下翻轉帶有過濾器的套筒時，甚至採取粗孔濾網水也不能通過過濾器而流出。因此，假如需要將物料放置在蒸汽中，那麼，將它放入無過濾器的套筒內，接着從上面旋上為過濾器所封蓋的有水的套筒，然後再旋緊水熱彈，並將其翻轉。

在過濾器圓環和它的蓋子上各有兩個圓柱形孔，孔內可插入扳手，以便擰緊用。扳手的構造如圖 2 所示。它的一頭是用來將蓋子擰入圓環，而另一頭用來將圓環擰入水熱彈。

這種過濾方法最初是由佛林特 (Flint E.P.)、馬克·莫爾迪 (McMurdie H.F.) 和威爾斯 (Wells L.S.) 在 1938 年所提出的 [226]。

在水熱彈的正方形突塊上，有一個深約 20 毫米、直徑為 3 毫

米的圓孔，它是用来放置热电偶，以控制水热弹在达到工作溫度以前的加热時間。該孔在图 2 上可以見到。

試驗后，水热弹用 $1 \sim 2 N$ 的盐酸和水洗滌，并用蒸餾水冲洗。

水热弹的使用期限取决于螺紋和密封环形齿的寿命。这个期限大約相当于1000次試驗。

除了小型水热弹外，当然，也可以采用其他类型的水热弹。特別是在某些場合下，宜于用“Крекер”型标准测热弹，或者自行密封的测热弹。它們要比上述水热弹的容积略大一些（約 350 厘米^3 ）。但只是應該注意到 Крекер 型测热弹內的鉛质密封垫圈要比銅质密封垫圈差得多，它在溫度高于 200°C 时一般不能采用，因为这时鉛已經开始軟化。在自行密封的测热弹內，橡皮垫圈和石棉橡胶垫圈在 175°C 时約可用24小时，而在 200°C 时仅可用8小时左右。

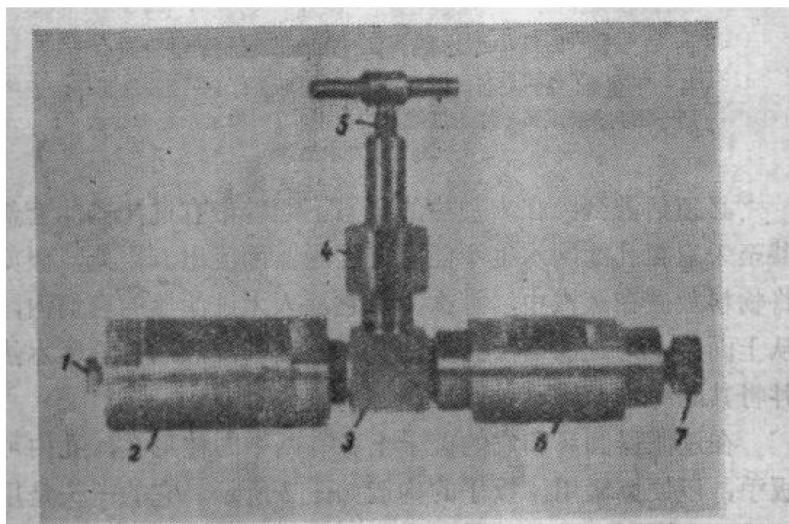


图 3 帶有在試驗溫度下过滤液相裝置的水热彈

- 1—塞子；2—試样分选器；3—閥門；4—压紧螺帽；5—联結杆；
6—水热彈；7—放置热电偶的孔

應該指出：在試驗溫度下过滤液相时，可在 М.И.拉維奇（Равич）和 Ф.Е.波洛瓦婭（Боровая）所設計 的帶有試样分

选器的水热弹内进行〔135〕。该水热弹的使用效果很好，操作方便。弹内的过滤器用直径为0.1毫米的压制银丝制成，图3是按照我们的图纸制成的这种水热弹的外貌。

小型水热弹的加热和恒温调节是在空气恒温器或液体恒温器中实现的。通常采用装有可靠的温度调节装置的干燥箱作为空气恒温器，它的上面最好装上一个能在试验过程中使水热弹不断翻轉的装置。

和空气恒温箱相比，液体恒温箱的优点是能更快地使水热弹加热到指定温度(快4~9倍)。可以用蓖麻油(在175~200°C内)或以硅有机物质为主的液体(300~350°C内)作恒温调节液体。使用这种恒温器时，借助于磁力搅拌机来进行弹内物料的搅拌最为简单。

6) 在饱和及过热蒸汽内进行试验用的水热弹

水热弹是按自密封的原理工作的，它原由苏联科学院结晶学研究所设计，我们作了一些改动。它可在试验温度低于700°C和压力小于300大气压时使用。

图4是水热弹的全部零件。

水热弹的内部容积约80立方厘米。它由三个主要部份组成：弹身、紧塞器(封闭装置)、固定螺帽。

弹身是由9H-1T号钢制成的厚壁套筒，它的上部有用来拧入固定螺帽的梯形锯齿状螺纹。螺纹以下的套筒表面磨得很光。带有密封垫圈的紧塞器下端置于弹身的这一部份之中。套筒其余的内容积是工作容积。在接近套筒工

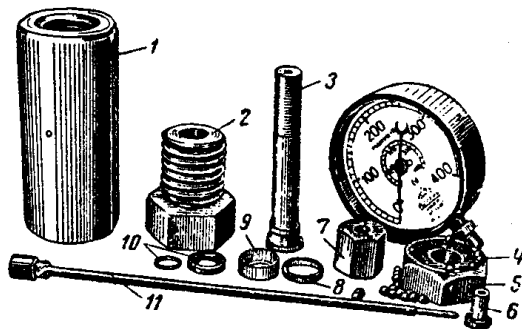


图4 大型水热弹

- 1—弹身；2—固定螺帽；3—紧塞器；4—便于
 撑开水热弹的钢珠；5—用来撑开水热弹的螺
 帽；6—固定细管的接头；7—附加螺帽；
 8—保险圈；9—密封垫圈；10—过滤器零件；
 11—细管

作容积中部的內壁上，有用来擰入过滤器的螺紋。过滤器的构造与前面所述的类似。在該处，从外面钻有两个用来安放热电偶的孔（其中一个在图4上可以見到），其深度約20毫米，直径3毫米。在圓柱形弹身上，从两个相对方向各削去一层金属，使之形成平行平面，以便在旋紧水热弹时借以使弹身固定。

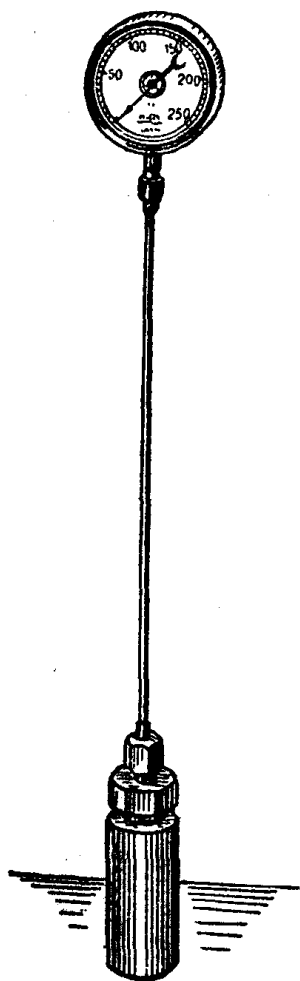


图 5 大型水热弹

紧塞器由40X号合金鋼制成。由于紧塞器和弹身系由不同的鋼所制成，这样就可以防止紧塞器被卡住。紧塞器內部钻有直径为4毫米的圓柱形孔，借以使水热弹的工作容积和压力表相連接。紧塞器的下端呈圓錐形，上面套有用退火銅制造的密封垫圈，在銅制密封垫圈之上套有用不銹鋼制造的保險圈。

用40X号鋼制成的固定螺帽中，沿軸向有一个圓柱形孔，紧塞器可以在孔內自由移动。将螺帽旋入插有紧塞器和带垫圈的水热弹时，固定螺帽的下端便压在保險圈上，并通过它压在銅质垫圈上，于是后者被压挤到弹壁和紧塞器的壁上，从而形成了密封。以后，在試驗时，弹內不断增加的压力力图将紧塞器推出，因而使水热弹密封得更好，因为这时銅质垫圈产生了更大的变形，并填实了所有不密实处。为了避免固定螺帽的螺齿被

卡住，用石墨潤滑剂对其进行潤滑。

用ЭИ-437号鋼制成的长細管（ $D_{外}=8$ 毫米， $D_{内}=2$ 毫米）将压力表和水热弹連接。細管的一头焊有由 СТ.3 号鋼制成的接头，

压力表就装在这上面，再用石棉橡胶垫圈来进行密封。細管的另一头磨成圓錐状而插在紧塞器孔道的上部。为了密封得更好，这里还放上用薄銅箔制成的垫圈。將細管固定在紧塞器上的方法在图 5 上表示得很清楚。用有切口的扳手將 CT.3 号鋼制成的附加螺帽擰紧。切口尺寸略大于細管的直径。細管上弯有一圈螺旋形虹吸管，在压力計擰上之前，管里最好灌上水。装好的水热弹全貌（細管上无虹吸管）见图 5。

擰开水热弹时，最复杂的是取出紧塞器。在压力表取下后，將固定螺帽擰开两三轉，然后在紧塞器上部的螺紋上擰上 CT.3 号鋼制的大螺帽。將这个螺帽一直擰到与固定螺帽接触时为止。固定螺帽上有环形槽，槽中放有鋼珠。这样，上面的螺帽可以支承在鋼珠上，因而使摩擦阻力大为减小。繼續擰螺帽时，它通过鋼珠支承在固定螺帽上，并将紧塞器从水热弹中拔出。

彈身和固定螺帽可以长期使用。銅质垫圈的更換次数取决于試驗时的压力和溫度，也和使用紧塞器时仔細与否有关。假如能够將銅质垫圈和紧塞器完整无損地取出，那末进行密封以及擰开带有这种垫圈的水热弹所需要的力要比用新垫圈时小得多。

水热弹的加热和恒溫調节系在装有溫度調节器的电炉中进行。帶有压力表的細管上部处于室溫下。

6. 合成方法

合成試驗可用各种方法成型的致密的試体，也可用悬浮液来进行。成型后的試体或放在蒸汽相中，或放在液相中。但是必須注意，在前一种情况下，当加热时，液相的比容積增加，假如水分又較多，或者試体离水面太近，則試体可能被水浸沒。

在悬浮液內进行合成时，通常先将原始組份进行干拌，然后將其撒入水热弹內，再加入必要份量的水，并重新攪拌。有时也采取另一种方法：先将一种組份与水拌和，然后将得到的悬浮液和其他組份一起攪拌。

水热弹在密封、加热并在給定溫度下經過必要時間的恒溫靜

置以后，将它放在水中迅速冷却。用过热蒸汽进行試驗时，尤其要迅速冷却，因为在这种情况下，試驗过程中所产生的相可能发生变化。进行冷却时，最好能避免蒸汽凝結在所研究的物质上。

将所得到的物质用蒸馏水或者干燥剂（依次用純酒精、丙酮和醚）洗滌，并进行干燥。干燥最好在尽可能低的溫度下，在吸水物质的上面或者在真空中进行，以避免物质分解和不可逆的脱水作用。

合成时的所有操作过程都必須在沒有碳化作用的条件下进行（使用刚煮沸的蒸馏水或 CO_2 吸收剂）。

2. 主要的相分析方法

a. X射綫結構分析

在制品硬化时产生的水化硅酸盐一般具有較复杂的晶体結構，在它的X射綫照相上有大量的，一般不太强的衍射。

此外，新生成物几乎总是結晶得較差，因而就使X射綫照相上出現了无晶形物质所形成的較强的底色。由于这些原因，要获得质量高的德拜图并加以可靠的判讀就变得复杂了。用摄影法对水化硅酸盐进行X射綫分析尤其困难，因为这时需要長時間曝光，这就使得X射綫照相相当模糊，要正确量出衍射也就比較复杂。現在可以毫无疑问地断定，利用广泛采用的、与直径为57.3毫米的PKA暗盒配套的YPC-70仪器不可能可靠地鉴定胶結物质的单相。

在研究工作中运用电离法来紀錄衍射就为采用X射綫分析法提供了更大的可能性。用閃爍計数器代替盖格計数器，并装上一个用来旋轉試件的装置，可使电离X射綫衍射測定器YPC-50II的灵敏度提高^[175]，这样甚至可用它来对象水化硅酸盐这样复杂的对象进行相分析。在这样的条件下，X射綫法就成为鉴定这些化合物最可靠的方法。

可是，應該注意的是某些水化硅酸盐（如 CSH(B) 类的纖維相）无法用X射綫照相加以区别，而只能借助于差热分析来鉴定。