

波特兰水泥化学

下 册

R·H·鮑 格 著

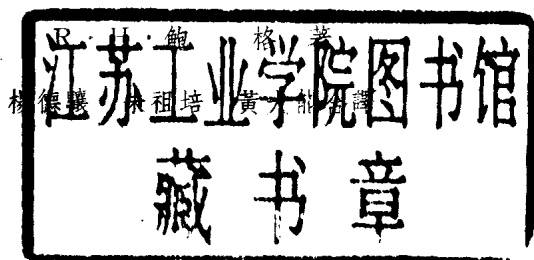
楊德璜 朱祖培 黃大能合譯

中国工业出版社

波特兰水泥化学

下 册

水泥应用的化学



中国工业出版社

本书根据1955年紐約出版的“波特兰水泥化学”修訂本譯出。全书分熟料形成的化学、熟料組份的相平衡和水泥应用的化学三个部分。中譯本分上下两册出版。上册包括熟料形成的化学和熟料組份的相平衡两个部分，叙述波特兰水泥熟料的生产技术与基本原理；下册为水泥应用的化学部分，叙述波特兰水泥的水化、硬化的理論。全书蒐集了较为丰富的資料。对近代新技术新发现，特别是X-射綫、电子光学、光譜分析以及差热分析等，在熟料无水化合物与水化水泥的晶体构造等方面的研究与应用，都作了闡述。

本书可供从事水泥生产、研究、設計、教学、使用等方面的技术人員参考。

Robert Herman Bogue

THE CHEMISTRY OF PORTLAND CEMENT

Reinhold Publishing corporation

New York—1955

* * *

波特兰水泥化学

下 册

楊德驥 朱祖培 黃大能合譯

*

建筑工程部編輯部編輯（北京西郊百万庄）

中国工业出版社出版（北京德勝門外10号）

（北京市书刊出版事业許可證出字第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·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印張 $12^9/16$ ·字数333,000

1963年11月北京第一版·1963年11月北京第一次印刷

印数0001—1,410·定价（10-6）1.95元

*

統一书号：15165·2123（建工-289）

目 录

第三篇 水泥应用的化学

第二十一章 水泥水化的早期研究..... (1)

结晶学说..... (2)

胶体假说..... (9)

结晶及胶体学说的讨论..... (11)

凝結与硬化过程的化学性質..... (20)

凝結速度的化学意义..... (25)

第二十二章 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系..... (35)

水解作用与水化作用的原理..... (35)

硅酸鈣的水解反应..... (37)

相平衡的型式..... (50)

水化生成物的化学性質..... (67)

水热反应..... (71)

水化生成物的结构..... (81)

第二十三章 含有 CaO 及 H_2O 与 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 的体系..... (88)

水解平衡..... (88)

水对于鋁酸鈣的作用..... (90)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液对鋁酸鈣的作用..... (94)

鋁酸鈣水化物..... (96)

C_3A 水化物..... (97)

C_2A 与 C_4A 水化物..... (103)

CaO—Al ₂ O ₃ —H ₂ O体系中的平衡	(106)
鉄酸鈣水化物	(110)
氧化铝与鉄的化合物在蒸汽中的水化作用	(112)
第二十四章 鋁酸盐与鉄酸盐的絡盐	(120)
早期历史	(120)
硫鋁酸鈣	(123)
氯鋁酸鈣	(126)
硫鉄酸鈣	(128)
水石榴子石固溶体系列	(128)
硫鋁酸盐的固溶体系列	(130)
CaO—Al ₂ O ₃ —CaSO ₄ —H ₂ O体系	(132)
硫鋁酸盐-碱体系	(136)
第二十五章 水化热	(140)
完全水化的热量	(141)
組成的影响	(143)
玻璃体含量及其他变素的影响	(151)
方法的比較	(153)
第二十六章 水化水泥的构造	(158)
水化物的微觀結構	(158)
水泥浆的微觀結構	(167)
水化水泥浆的物理特性	(175)
电子光学	(180)
第二十七章 水泥浆的凝結作用	(202)
凝結过程的理論	(202)
有CaSO ₄ 存在下的相平衡	(223)
第二十八章 水泥浆的硬化作用	(226)
水泥浆的水解和水化	(226)
从水化层的深度測定水化作用	(231)

水泥漿的體積安定性	(232)
組成的影響	(235)
冷卻速率的影響	(241)
蒸汽處理的影響	(245)
第二十九章 水化水泥漿的外部反應	(251)
與硫酸鹽溶液的反應	(252)
鹼-集料反應	(261)
火山灰物質的作用	(269)
第三十章 水泥質量檢驗	(277)
預測抗硫酸鹽性能的方法	(279)
耐久性的水試驗法	(293)
崩潰指數	(294)
糖-溶解度試驗法	(295)
離子擴散的示踪研究	(298)
附錄	
1. 熟料組份與化合物的X-射綫衍射圖形 (d)	(302)
2. 水泥水化生成物的X-射綫衍射圖形 (d)	(308)
3. 計算熟料相組成的方程式	(319)
4. 各種物質對混凝土的影響及所需的保護處理	(333)
5. 其他表格	(341)
A. 換算系數	(341)
B. 波特蘭水泥的主要化合物的分子量與 氧化物組成的百分數	(342)
人名索引	(344)
名詞索引	(370)
技術名詞中英文對照表	(388)

第三篇 水泥应用的化学

第二十一章 水泥水化的早期研究

当水加到波特兰水泥中时，接着就会产生一系列的反应。反应的结果，使水泥具有硬度和抵抗拉力或压力的能力。由于水泥具有这些性能，所以使得混凝土成为我们这个时代的重要建筑材料之一。它用于庞大的公路系统、大坝、桥梁和各种钢筋混凝土结构，这些用途是我们日常所熟悉的。或许还有一些混凝土结构建筑物是常人所不太注意的，象靠近芝加哥的美丽无比的巴哈依(Bahá'í)庙宇，各种各样的房屋，农场的粮仓、地坪和建筑物，机场的跑道或场地，游泳池，家园中的步道小径，以及用作铁道轨枕和轨道下水袋土壤(Water-pocketed soil)的填充物，还有樁、杆、防御工事，以至防御原子射线的掩蔽体等等。

然而本篇的目的，不是为了夸耀混凝土的用途，而是要说明从水泥变成人造石的反应过程。

混凝土是由波特兰水泥、粗细集料（通常是砂、卵石或碎石）和水混合而成。有时为了促进或延缓其反应，或为了使其具有一定要求的质量，而向水泥浆内掺入少量的其他物质。

为了更好地利用和控制这些反应，化学家们许多年来从事于这些反应的研究工作。他们曾经创造了许多学说，而每一学说对于洞悉全部反应过程来说都是有贡献的。在我们的时代，曾经一再修正或补充前人的学说，但却从未全部摒弃过这些学说。为了了解现在的一些见解的基础，回顾一下早期的认识是很重要的。事实上，我们现代的许多发现是在20世纪以前曾经预示过的。

結晶學說

也許第一个仔細研究胶砂硬結的是拉瓦錫³¹(Lavoisier)。在1765年他发表了关于石膏凝結的短論如下：

如果石膏在加热脫水后再与水接触，就能发生强烈的亲水作用而迅速地形成不規則的晶体，这些小晶体彼此交錯密聚而形成一种十分坚硬的固体。

在这种情况下，認為部分脫水的石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 只是回复到原来的成份 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [維卡³⁷(Vicat) 将这个認識应用到所有能与水作用而生成坚硬物体的各种水泥上]。按照維卡的意見，凝結与硬化是由于石灰或其他物質与水形成水化物的化学反应的直接結果。

然而，对于为什么会这样，以及在水化反应后的硬化过程的性質等問題，当时都还没有作深入的研究，直到雷·霞特利³²时才研究了这个问题，在1887年他对此作了全面的报道。

雷·霞特利認為仅仅解釋为晶体的交錯密聚是不足以說明水泥硬化的原因的。为了闡明这点，他提出以酒精使硫酸鈣从其水

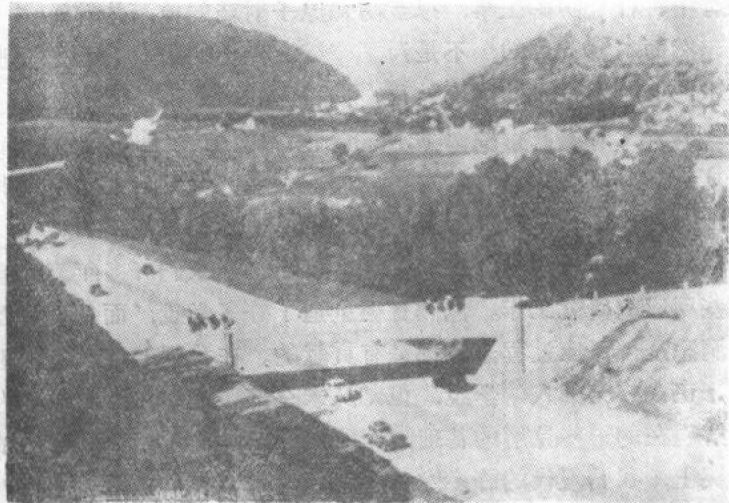


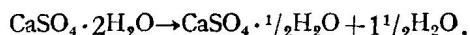
图 21.1 宾夕法尼亚 (Pennsylvania) 的大道

溶液中沉淀下来的細晶体，虽然十分密聚，但这种物体却毫无内聚力或抵抗破坏的能力。

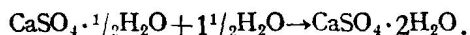
为了使这个问题叙述得有系統，可将硬化过程分作三个比較明显的阶段：

水化的化学现象，結晶的物理现象及硬化的力学现象。

水化作用 必須承認这一前提，就是某些物質之所以能凝結与硬化是由于这些物質与水相互反应而生成水化物的緣故。現举一这种反应的典型实例來說明水化的化学性能。例如石膏在緩慢地加热后，其分解作用如下式：



將生成物重新加水后，就重新生成石膏：



水泥化合物水化的实在情况当时虽然还不十分清楚，但曾被假設会产生上述类似反应。



图 21.2 長島(Long Island)上的交通綫

結晶作用 一种溶液在初达饱和时是不能发生結晶作用的。但是如果条件有了变化而使溶液达到临时的亞穩性或过饱和状态

时，通常就能由于結晶作用而重新建立平衡。溶剂的逐渐蒸发，温度的变化（向降低溶解度方向变化），或加入其他相，去影响溶解能力，都能使原来的溶解物形成过饱和现象而发生結晶作用。在解释水溶液中形成結晶沉淀时，必須表明上述现象之一或其他类似影响因素。

兰德霖⁸⁰(Landrin)曾經認為燒石膏的凝結是由于蒸发而使硫酸鈣达到过饱和状态所致，但是雷·霞特利則認為蒸发实际上并无影响，因为如果将燒石膏和水后放在密閉容器內，同样能够发生凝結现象。

然而，馬里格納克⁸⁷(Marignac)曾經发现半分子結晶水硫酸鈣 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度与二分子結晶水硫酸鈣 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度有显著的差異。他指出：

如果将煨燒石膏和一定量的水攪拌后所配制成的硫酸鈣溶液，在大约五分鐘后过滤就能得到濃度約五倍于用二分子結晶水硫酸鈣配成的溶液。但是这种溶液很快就变为渾濁，石膏晶体沉淀下来，一定時間后就恢复到正常濃度。因此，脫水硫酸鈣的飽和溶液对含水硫酸盐來說，是过饱和溶液。雷·霞特利应用溶液的热力学原理找出 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的理論上的溶解度之比为7，但是馬里格納克的实验証明，在

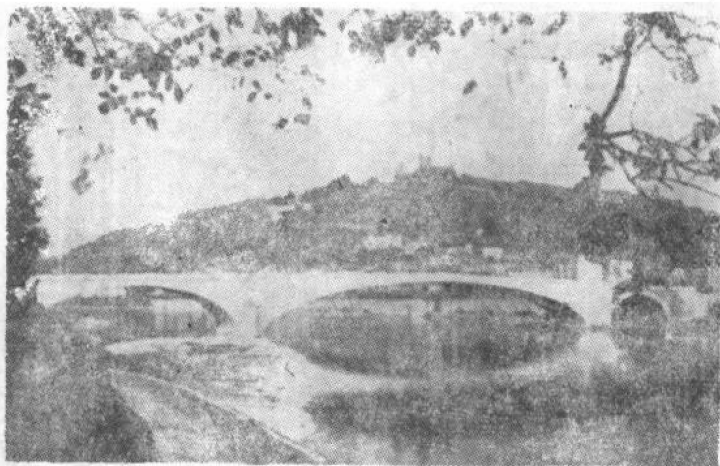


图 21.3 法国維也尼(Vienne)城的預应力混凝土桥

考虑到半水化物的不稳定性后，这个比例应以 5 較為准确。

也有人注意到在含水盐类与无水盐类之間也存在着同样的溶解度差別。考貝特¹² (Coppet) 发现即使十分注意不使温度上升，无水硫酸鈉的溶液对于含水硫酸鈉來說还是高度过饱和的。

雷·霞特利总结这些研究的结果，認為石膏以及各种水泥的結晶是由过饱和溶液而产生，而这种亞穩状态的存在是由于无水（或部分含水）盐类与含水盐类的溶解度有显著差別之故。他相信这种反应可以接近于完全，因为由于水化物的析出，剩下的溶液对于无水物質來說，不再是饱和的。这样就使无水物質不断地溶解而最后可使所有的无水物質通过溶液成为晶体水化物。这一学說，雷·霞特利不仅应用于某些盐类与水之間的反应，而且应用到一种在溶液中盐类与另一固体状态盐类之間的反应；只要在水溶液中的固体的溶解度，比由于固体与水溶液中的盐类两者相互作用所产生的水化物的溶解度大，就能发生这类現象。

按照这一假說，凝結的速度应由所达过饱和的程度来决定，而过饱和的程度則取决于二相間溶解度的差別。于是，愈易溶解的盐类溶入溶液愈快而凝結也就愈速。因此，按雷·霞特利的說法，半分子水硫酸鈣較鋁酸鈣易溶解，而这二者又較硅酸鈣易溶解；結果，硫酸鈣的凝結最快，而硅酸鈣的凝結最慢。由此可知，如果在溶液中加入某种物質而能改变溶解度的話，就能同样地改变达到饱和的程度，因而也改变了凝結速度。所有这些学說，都曾由雷·霞特利加以証实。

晶体的形状是随沉淀环境而变的。雷·霞特利发现从高度过饱和溶液中沉淀下来的晶体，常常沿着主軸方向不正常的发展，因而形成“長而細的棱晶体，長度可比寬度超过百倍”。正常情况下，晶体應該圍繞着核心形成小球状，这在許多盐类中（如醋酸鈉、硫酸鈉与亞硫酸鈉）都是如此。这些晶体的形成通常是沿着各个方向均匀发展的。

硬化作用 按照雷·霞特利的意見，凝固物体最終的硬度与强度取决于晶体的內聚力与它們彼此間的附着力。他把內聚力解

釋为“物質的一种基本性質，以我們目前的知識情况还不可能把它联系到更簡單和更普通的事实上去”。关于附着力，他認為是“一种非常复杂因而也是非常多变的現象”。后一种性能随着許多情况变化，如暴露面积、空隙分布、溶剂性質和溫度等。雷·霞特利还認為要得到坚固的水泥，似乎內聚力和附着力需要同时高度发展。

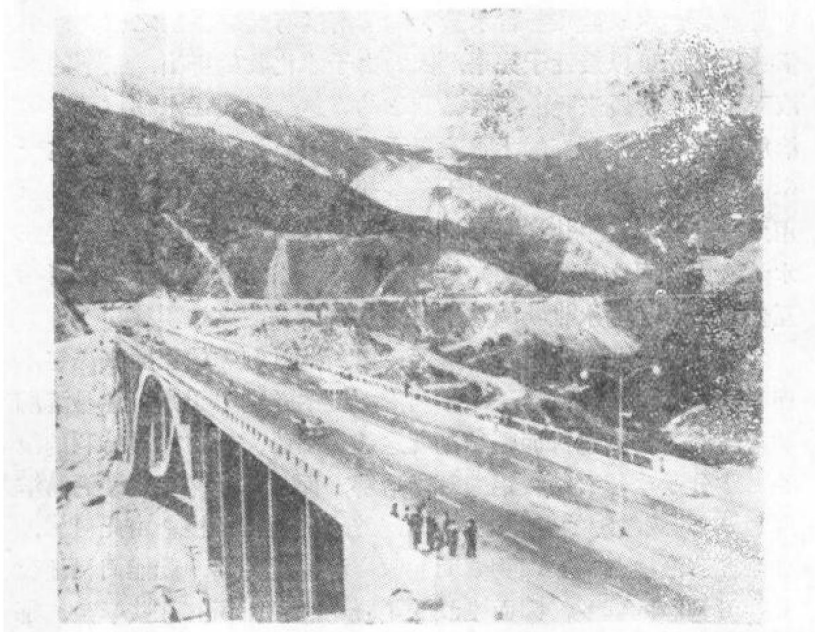


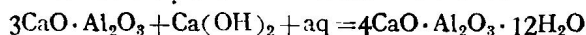
图 21.4 委內瑞拉新卡克斯—拉高拉(Carcas-La Guaira)

优美的公路上的預应力混凝土桥

应用到波特兰水泥 将上述硬化理論 应用到 波特兰 水泥 中时，雷·霞特利断定水泥硬化的基本反应是碱性的硅酸三鈣分裂为硅酸一鈣水化物与氢氧化鈣：



对于鋁酸三鈣，他起初認為是生成鋁酸四鈣水化物：



以后，由于坎德劳特(Candlot)研究的結果，他承認在这情况下生

成的是鋁酸三鈣水化物。后一反应显得很快，所以对“凝結”的发展起主要作用。然而他認為真实的硬化“几乎只是由于硅酸鈣緩慢渐进的水化作用所引起；这一作用，在凝結時間开始以后就一直单独地进行着”。

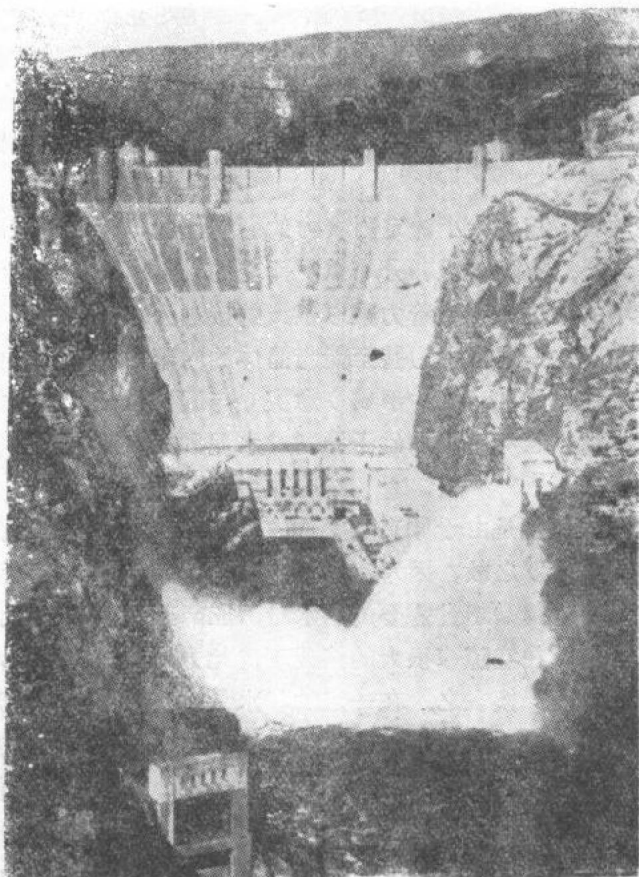


图 21.5 考勒瑞多(Colorado)河上的胡佛(Hoover)水坝

从过饱和溶液中析出的水化物的結晶作用所产生的强度与硬度（因无水化合物的溶解度大于含水化合物），照雷·霍特利的理論，是由晶体本身内部的內聚力与各个晶体間以及晶体与其他物質間的附着力所决定。

由于雷·霞特利認為內聚力只是每一晶体物質的特有性能，所以他考慮除了任何晶体的最大极限强度是受該晶体物質內聚力所限制这一点外，其他沒有再作进一步叙述的必要。

在砂浆与混凝土中，附着力是一种重要的性能。按雷·霞特利的說法，这种性能是由許多因素所决定的。互相接触的各个物体的化学性能是重要的因素，因为某些晶体能附着于某种物質而不能附着于另一种物質。所以在燒石膏中加砂子是不允許的，因为它們之間的附着力很差；而硅酸鈣与砂子混合就有利，因为它們間的附着力强。

接触面积的大小决定附着力的影响程度。接触面是随晶体形状、大小，空隙容积和分布情况而变的。雷·霞特利認為“如果将很小的單位面积附着力乘以很大的接触面，就能得到很大的总附着力，这一总附着力甚至能与晶体的內聚力相等”。由于晶体愈長（在过饱和溶液中形成）愈尖（与圆砂粒相反）愈能增大表面积，所以若与磨細的砂子拌制成水泥砂浆，就能产生很高的附着强度。

空隙的产生是由于原来混合物中存在过多的水份（超过水化所需要的数量）之故。因为空隙增多会减少晶体間的接触面，所以空隙量，也就是超过需要的和水量，应降至最低限度。此外，長形晶体即使在空隙率很大的情况下，比方形晶体仍多接触面，从而产生强度；换言之，在一定的和水量或空隙率下，長形晶体較方形晶体能有較大的接触面，因而能产生較高的强度。进一步講，如用任何方法能除去澆置后的过多水份，則空隙率即能降低而結果使接触面增大和强度提高。

綜合雷·霞特利的意見，他認為水泥的凝結与硬化是由于：

- （1）一种无水的或部分含水的盐类溶在水中。
- （2）溶解的盐类与水反应，形成含水較高的水化物。
- （3）由于水化物的溶解度低，发展为过饱和溶液，所以水化物沉淀下来。
- （4）沉淀时形成极小而長的晶体，有利于相互交錯而有大

的接触面。

(5) 沉淀的晶体具有高度的内聚力与附着力的特性。

胶体假說

米契阿里斯⁴⁰从1864年起，通过連續45年以上的大量实验，终于发展了一种学说，认为水泥的硬化与抗水性几乎纯粹由于胶体水化物的形成所致。

米契阿里斯认为水解后留下“近乎一钙的化合物”，当阳离子 Ca^{++} 、 Na^+ 与 K^+ 已部份地或全部由其中除去时，这种残留物就含有较多的阴离子，并带有阴电荷。一旦石灰水的浓度足够时，阳离子就走向阴离子“犹如铁屑走向磁石”一样。这样就生成难溶的化合物，特别是生成硅酸钙水化物，析出成为胶滞体(gel)，水凝胶(hydrogel)或胶体(colloid)。

整个过程可用几颗水泥粒和2%石膏，再加同体积的水所发生的几种情况来表明。据说加进去的水立刻溶解了石灰、铝酸钙、硫酸钙、碱的硅酸盐与铁酸钙。这样就形成 CaO 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、

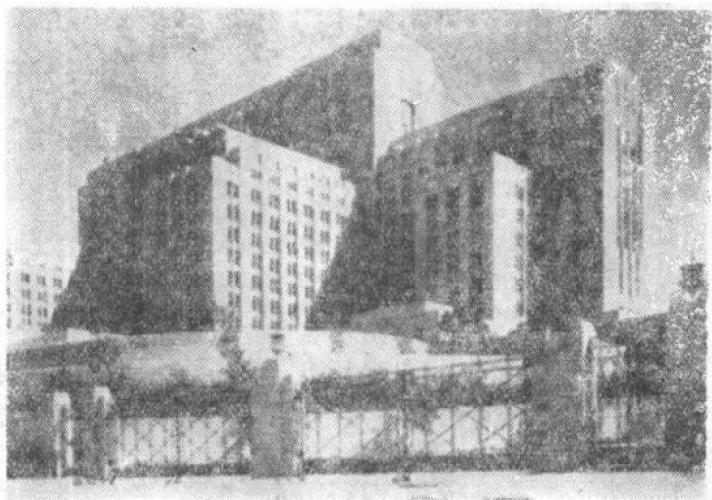


图 21.6 洛杉磯(Los Angeles)州立陆军医院，
一座现代混凝土建筑物

与 CaSO_4 的过饱和溶液，生成硫铝酸钙，直到所有 CaSO_4 被用完为止。铝酸钙与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的晶体也可能形成。

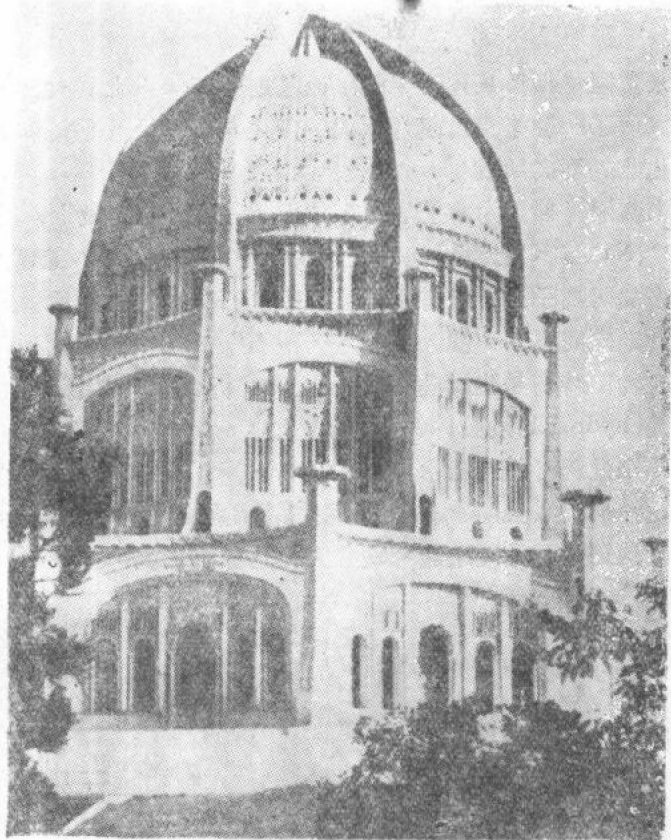


图 21.7 依利諾斯(Illinois)州威尔曼脱(Wilmette)
的巴哈(Baha'i)庙

根据米契阿里斯的看法，晶体的生成物虽会凝結硬化，但决不是水硬性灰泥。水很易渗入，使它軟化。胶体力量这时就起了作用：

突然，水泥顆粒周圍的全部飽和溶液凝結起来，形成了胶滯体，就在这个时候，我們看到水泥試餅表面上失去了水份而显得干燥和晦暗。簡單地說，此时凝結已經完成。

开始时水凝胶的含鈣量較低，犹如硅酸的胶滯体，然而接着就吸收了較多的石灰。水泥顆粒內部不断的水化，不断地吸取着水份，使“水凝胶的表面愈来愈濃厚，直到最后完全不能渗水时为止”。这种由于“內部吸力”而引起的失水現象，是用来解釋水泥能在水中硬化的基本理由。如果是在空气中硬化，水份的蒸发作用能帮助胶滯体的結硬，但同时却会产生收縮开裂的現象。

后期强度繼續提高，据称是由于“氫氧化鈣、鋁酸鈣与硫鋁酸鈣（如果石膏仍存在）从过飽和溶液中緩慢地再結晶所致，而且即使硫酸鈣也結晶成为大晶面的晶体”。

米契阿里斯并不認為水硬性灰泥含有特殊稳定的化合物。他說：“水硬性灰泥是水和水泥发生作用后首先生成的一些化合物。所有水硬性水泥，只有在全部石灰变为 CaCO_3 和全部阴离子变为水化物后，才能达到永久稳定的状态”。

米契阿里斯的胶体学說可以归納如下：

水对于水泥的作用有两种反应形式：首先是石灰、鋁酸盐、硫酸盐和其他水泥的化合物成为溶液并从中沉淀出各种晶体，如鋁酸鈣、硫鋁酸鈣和氫氧化鈣。这些晶体具有若干强度，但并没有抵御水的分解的能力。一旦石灰水达到一定濃度时，就能使低鈣的硅酸盐，通过电化作用，生成水化硅酸鈣。由于硅酸盐的难溶性，就形成了一种胶滯体，填充在水泥空隙中而使水泥具有不透水的性能。这种胶滯体原是柔軟的，但因水泥顆粒內部有力地吸取着其中的水份，所以使其表面逐漸硬化。因此，认为水泥具有很高的强度与抗水性几乎完全是由于胶滯体的形成以及水泥顆粒內部的吸水作用所致。

結晶及膠体学說的討論

在雷·霞特利的結晶学說和米契阿里斯的胶体学說問世以后，接着就对于这两种对立的假說进行了長期不断的爭辯。大多数的作者在試圖解釋凝結或硬化过程的性質时，多半是不拥护这个学說便是贊成那个学說。許多作者曾建議修正原来的学說，少数人